

09/090564

PCT/JP00/08814

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

13.12.00

EKU

JP00/8814

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

#4

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月14日

REC'D 12 FEB 2001

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第353846号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

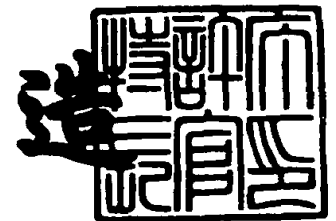
三井化学株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 1月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3114808

特平 1 1 - 3 5 3 8 4 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 41990364

【提出日】 平成11年12月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02F 1/1339

C08G 59/56

C09J163/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式  
会社内

【氏名】 北村 正

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶表示セルシール材用組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂組成物であって、

(イ) 該組成物と同質量の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が  $20 \mu s / cm$  以下であり、

該組成物の硬化体が

(ロ) 該組成物の厚み  $100 \mu m$  の硬化体を通過する  $80^\circ C$  透湿度が  $100 g / m^2 \cdot 24 hrs$  未満であり、

(ハ) 該組成物の硬化体の  $T_g$  が  $100^\circ C$  以上であり、

(ニ) 該組成物硬化体の沸騰水浸漬 5 時間後の吸水率が 2 質量% 未満であることを特徴とする液晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 前記エポキシ樹脂組成物が

(ホ)  $50 \mu m$  厚みに塗布し、 $80^\circ C / 20$  分熱処理後の E 型粘度が  $80^\circ C$  乃至  $120^\circ C$  において、5 乃至  $10000 Pa \cdot s$  にあることを特徴とする請求項 1 記載の液晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 前記エポキシ樹脂組成物が一液型エポキシ樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 記載の液晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物。

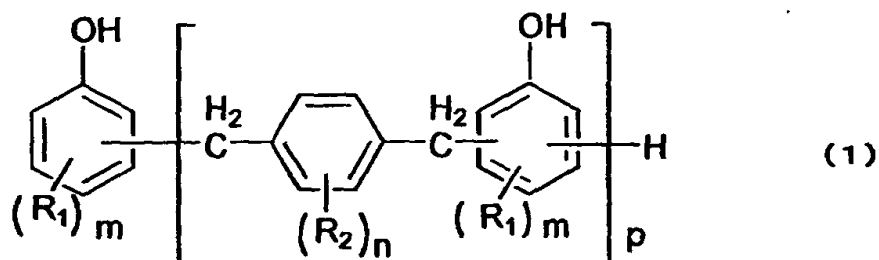
【請求項 4】

(1) 一分子中にエポキシ基を重量平均 1.7 個以上持ちかつ同質量の純水と接触混合させ抽出分離された抽出水のイオン伝導度が  $20 \mu s / cm$  以下にあるエポキシ樹脂 15 乃至 83.8 質量%

(2) 同質量の純水と接触混合させ抽出分離された抽出水のイオン伝導度が  $20 \mu s / cm$  以下にある以下の、(2-1) 乃至 (2-8) の群から選ばれた少なくとも 1 種の硬化剤 10 乃至 35 質量%

(2-1) 下記化学式 (1) [化 1] で表される芳香環変性フェノールノボラック樹脂、

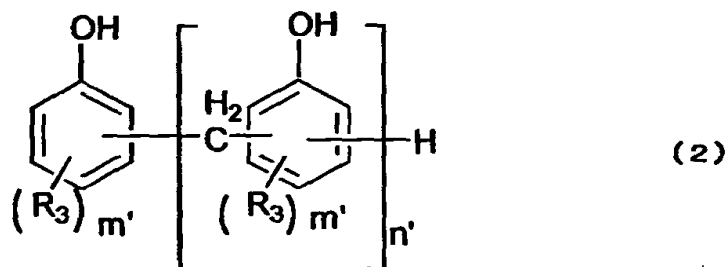
【化1】



(式中  $p$  は 1 乃至 60 の整数を、 $m$  は 1 乃至 3 の整数を示し  $m$  は互いに同じでも異なってもよい、 $n$  は 1 乃至 4 の整数を示し、 $R_1$  は水素または炭素数 10 以下のアルキル基、 $R_2$  は水素または炭素数 10 以下のアルキル基を表す。)

(2-2) 下記化学式 (2) 【化2】で表されるフェノールノボラック樹脂

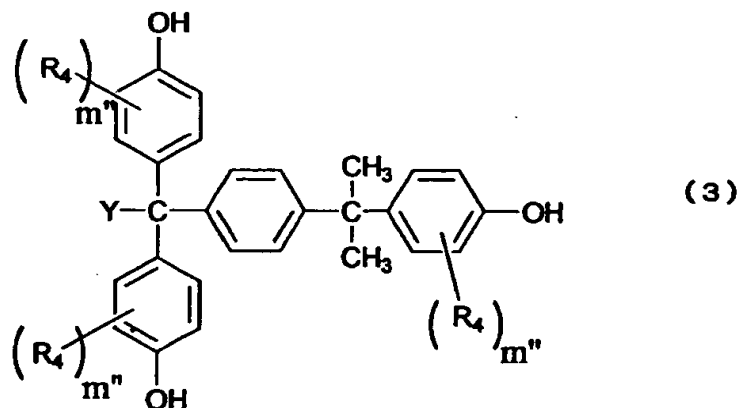
【化2】



(式中、 $n'$  は 3 乃至 100 の整数、 $m'$  は 1 乃至 3 の整数を示し  $m'$  は互いに同じでも異なってもよい、 $R_3$  は水素または炭素数 10 以下のアルキル基を表す。)

(2-3) 下記化学式 (3) 【化3】で表されるトリスフェノール化合物、

【化 3】



(式中  $m'$  は 1 乃至 3 の整数を示し  $m''$  は互いに同じでも異なってもよい、 $R_4$  は水素または炭素数 10 以下のアルキル基を、 $Y$  は水素またはメチル基、エチル基のいずれかを表す。)

(2-4) 原油の接触分解プラントの軽重質油留分に由来する 3 乃至 4 環の縮合多環芳香核とフェノール核とがメチレン結合でランダムに三次元配置で結合してなる縮合多環芳香族化合物変性フェノール樹脂、

(2-5) ポリビニルフェノール、

(2-6) ポリビニルフェノール共重合体、

(2-7) ポリイソプロペニルフェノール、

(2-8) ポリイソプロペニルフェノール共重合体、

(3) 硬化促進剤 0.1 乃至 5 質量%、

(4) 無機質充填剤 5 乃至 20 質量%、

(5) シランカップリング剤 0.1 乃至 5 質量%、

(6) 0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が 5  $\mu$ m 以下であるゴム状ポリマー微粒子 1 乃至 15 質量%、

からなる液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 5】 前記液晶表示セルシール材用組成物が、

(イ) 該組成物と同質量の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が 20  $\mu$ S/cm 以下であり、

該組成物の硬化体が

(ロ) 該組成物の厚み  $100\mu\text{m}$  の硬化体を通過する  $80^\circ\text{C}$  透湿度が  $100\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$  未満であり、

(ハ) 該組成物の硬化体の  $T_g$  が  $100^\circ\text{C}$  以上であり、

(二) 該組成物硬化体の沸騰水浸漬 5 時間後の吸水率が 2 質量%未満であることを特徴とする請求項 4 記載の液晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】 前記エポキシ樹脂組成物が

(ホ)  $50\mu\text{m}$  厚みに塗布し、 $80^\circ\text{C}/20$  分熱処理後の E 型粘度が  $80^\circ\text{C}$  乃至  $120^\circ\text{C}$  において、5 乃至  $10000\text{Pa} \cdot \text{s}$  にあることを特徴とする請求項 5 記載の液晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 4 記載の組成物 100 質量部、

(7) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が  $150$  乃至  $220^\circ\text{C}$  の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な溶剤の 1 乃至 25 質量部を含有することを特徴とする液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 8】 請求項 4 又は 7 のいずれかに記載の組成物 100 質量部、

(8) 軟化点温度  $50^\circ\text{C}$  以上であり、一次粒子の平均粒子径が  $2\mu\text{m}$  以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子 0.1 乃至 25 質量部を含有することを特徴とする液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 9】 請求項 4、7、8 のいずれかに記載の組成物 100 質量部、

(9) ワックス 0.1 乃至 5 質量部を含有することを特徴とする記載の液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 10】 請求項 4、7 乃至 9 のいずれかに記載の組成物 100 質量部、

(10) ギャップ出しコントロール剤 0.1 乃至 5 質量部を含有することを特徴とする液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 11】

前記(1)エポキシ樹脂が、

(1-1)  $0$  乃至  $50^\circ\text{C}$  の温度範囲で液状のエポキシ樹脂と

(1-2)  $0$  乃至  $50^\circ\text{C}$  の温度範囲で固形のエポキシ樹脂との混合組成物であり

、その混合組成物の軟化点が 0℃乃至 120℃の範囲にあることを特徴とする請求項 4、7 乃至 10 のいずれか記載の液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 12】 前記 (1-2) 0 乃至 50℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも一つの樹脂又はその混合物であることを特徴とする請求項 11 に記載の液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 13】 前記 (3) 硬化促進剤が 1, 1-ジメチル尿素誘導体、シアノエチル化イミダゾール化合物、ジアザビシクロウンデセン誘導体、トリフェニルフォスフィンの群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4、7 乃至 12 のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 14】 前記 (3) 硬化促進剤が、3-(p-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(o,p-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエン、2,6-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエンの群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4、7 乃至 12 のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 15】 前記 (6) 0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が 5  $\mu\text{m}$  以下であるゴム状ポリマー微粒子が、-30℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子径が 0.01 乃至 3  $\mu\text{m}$  の範囲のシリコンゴム微粒子、アクリルゴム微粒子、ポリオレフィンゴム微粒子の群から選ばれる少なくとも 1 種又はその混合であるゴム微粒子であることを特徴とする請求項 4、7 乃至 14 にいずれか記載の液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 16】 前記 (6) ゴム状ポリマー微粒子が 0.1 乃至 1  $\mu\text{m}$  の一次粒子径を持ちかつ架橋性ゴム粒子であることを特徴とする請求項 15 記載の液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 17】 前記 (8) 高軟化点アクリルポリマー微粒子が、60 乃至 150℃の軟化点温度を有し、エポキシ基を 0.1 乃至 5 質量%含有すると共にその単独一次粒子の平均粒子径が 0.01 乃至 3  $\mu\text{m}$  の範囲、軟化温度以内の低温

下では微架橋構造を持つことを特徴とする請求項 4, 7 乃至 16 のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 18】 前記 (6) 成分がアクリルゴムまたはオレフィンゴムであり (8) 成分をシェル相とするいわゆるコア-シェル型微粒子のコア相として内包されており、コア：シェルの質量比が (1 : 0.3) 乃至 (1 : 2) の範囲にある (6) と (8) の複合微粒子として含有させ、(6) 成分換算でその 1 乃至 15 質量%、(8) 成分換算で 0.1 乃至 9.5 質量%の範囲となる様に含有させて成る事を特徴とする請求項 8 乃至 17 のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 19】 前記 (8) ワックスが、60 乃至 160℃の範囲に軟化点温度を有するワックスから選ばれる少なくとも 1 種又はその混合物であることを特徴とする請求項 9 乃至 18 のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 20】 前記 (8) がカルナバワックスであることを特徴とする請求項 19 記載の液晶表示セルシール材用組成物。

【請求項 21】 前記 (3) 無機質充填剤の少なくとも一部が、(1) エポキシ樹脂、(5) シランカップリング剤の少なくともいずれか一方とのグラフト体であり、その繰り返し溶剤洗浄法で求めた質量増加率で表されるグラフト率が、(3) の 100 質量部当たりグラフト結合した (1) エポキシ樹脂と (5) シランカップリング剤の総和で 1 乃至 50 質量部であることを特徴とする請求項 4, 7 乃至 20 のいずれかに記載の液晶表示セル用シール材。

【請求項 22】 請求項 1 乃至 21 のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70 乃至 120℃でプレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を 100 乃至 200℃で熱圧縮処理し、該対基板を 3 乃至 7  $\mu\text{m}$  の範囲で均質な厚みに接合固定させた後、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を 2 液型液晶シール材組成物で封孔させて得る事を特徴とする液晶表示セルの製造方法。

【請求項 23】 請求項 1 乃至 21 のいずれかに記載の液晶表示セルシール



材用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70乃至120℃でプレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100乃至200℃で熱圧締処理し、該対基板を3乃至7 $\mu$ mの範囲で均質な厚みに接合固定させた後、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液型液晶シール材組成物で封孔させて製造されたことを特徴とする液晶表示セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は液晶表示セルシール材用組成物および液晶表示セルの製造方法ならびに液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピューターをはじめ各種機器の表示パネルとして軽量薄型の特徴を有した液晶表示パネルが広く使用されるようになった。またその使用環境も厳しくなっていると共に液晶表示セルも大型化均質かつ高品位な物が望まれている。

ところで、液晶表示セルシール材用組成物とは、液晶表示素子を構成する部材として重要な透明電極や配向膜を適宜配した透明なガラス基板又は同プラスチック基板の間に液晶を封入し、それが外部に漏れないように封じ込めたセルを形成するために用いられる熱硬化性樹脂組成物を言う。

1液型熱硬化性の液晶表示セルシール材用組成物としては、例えば、溶剤を適宜含むエポキシ主剤とジヒドラジッド系硬化剤とからなる1液型熱硬化性の液晶表示セルシール材用組成物が提案されている。該提案組成物群は、液晶セルのシール特性に関する基本的な性能、すなわち常態下の接着シール性、耐熱性、電気絶縁性、液晶非汚染性等は十分満足されるものの、過酷な環境下、例えば80℃高温高湿環境下での水蒸気ガスバリアー性が一般にかなり低い為に、同環境下での長時間使用では時間の経過と共にセル内に水分の進入が進み、結果として不必要な遊離イオンの移行に伴うと思われる表示ムラや応答速度の低下などが生じが

ちであった。

更に、近年では特に大型液晶表示パネル製品需要の著しい伸びがあり、当該分野の生産現場ではより均質で高品質な大型液晶表示パネルを生産すべく加熱接着工程の見直しが盛んである。生産性の点からは、多段の熱プレス接着方式が重宝されていたが、パネルのより一層の信頼性確保の観点から液晶セルの製造方法の見直しが必要となっている。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来よりも一層厳しい条件下、例えば80℃の高温高湿度下においても水蒸気バリアー性に優れ、さらに長期間水蒸気バリアー性を維持することができる液晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物が望まれていた。また大型液晶パネルの製造においても、より一層の生産性を達成できる液晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物も望まれていた。

#### 【0004】

##### 【問題を解決するための手段】

本発明者は、特定のエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、無機質充填剤、シランカップリング剤、溶剤、必要に応じて更にゴム状ポリマー微粒子、高軟化点アクリルポリマー微粒子、ワックス、ギャップ出しコントロール剤とをそれぞれ特定範囲とする組成物にすることにより上記問題を解決することを見出し本発明を完成した。

すなわち、下記<1>乃至<23>を提供するものである。

<1> エポキシ樹脂組成物であって、

(イ) 該組成物と同質量の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が $20\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下であり、

該組成物の硬化体が

(ロ) 該組成物の厚み $100\mu\text{m}$ の硬化体を通過する80℃透湿度が $100\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ 未満であり、

(ハ) 該組成物の硬化体のT<sub>g</sub>が100℃以上であり、

(ニ) 該組成物硬化体の沸騰水浸漬5時間後の吸水率が2質量%未満である液

晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物。

<2> 前記エポキシ樹脂組成物が

(ホ) 50  $\mu$ m 厚みに塗布し、80℃/20分熱処理後のE型粘度が80℃乃至120℃において、5乃至10000 Pa $\cdot$ sにあることを特徴とする請求項1記載の液晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物。

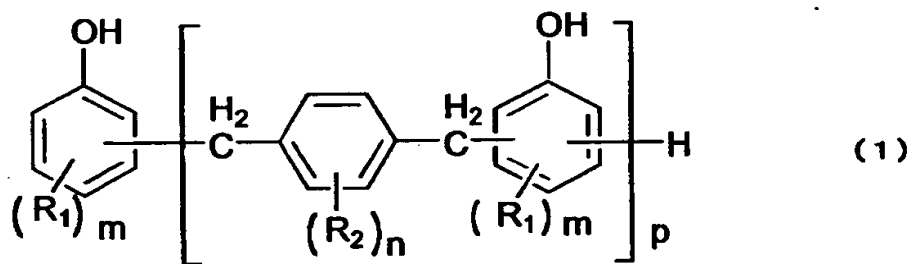
<3> 前記エポキシ樹脂組成物が一液型エポキシ樹脂組成物であることを特徴とする<1>乃至<2>記載の液晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物。

<4> (1)一分子中にエポキシ基を重量平均1.7個以上持ちかつ同質量の純水と接触混合させ抽出分離された抽出水のイオン伝導度が20  $\mu$ s/cm以下にあるエポキシ樹脂 15乃至83.8質量%

(3) 同質量の純水と接触混合させ抽出分離された抽出水のイオン伝導度が20  $\mu$ s/cm以下にある以下の、(2-1)乃至(2-8)の群から選ばれた少なくとも1種の硬化剤 10乃至35質量%

(2-1) 下記化学式(1) [化4] で表される芳香環変性フェノールノボラック樹脂、

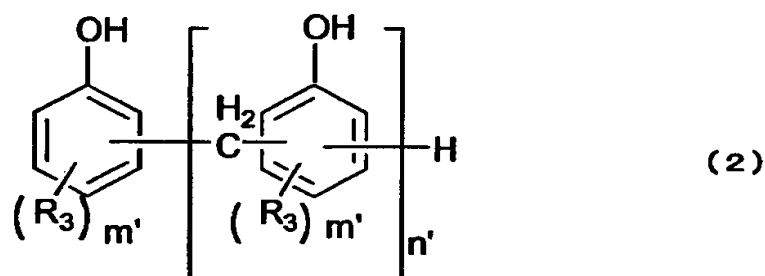
【化4】



(式中 p は 1 乃至 60 の整数を、m は 1 乃至 3 の整数示し m は互いに同じでも異なってもよい、n は 1 乃至 4 の整数示し、R<sub>1</sub> は水素または炭素数 10 以下のアルキル基、R<sub>2</sub> は水素または炭素数 10 以下のアルキル基を表す。)

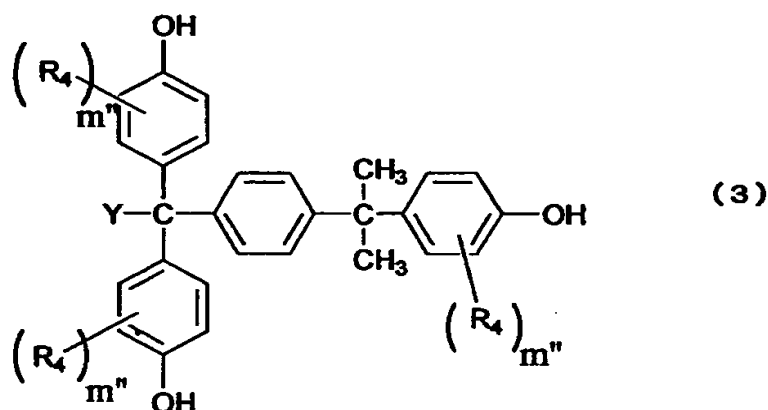
(2-2) 下記化学式(2) [化5] で表されるフェノールノボラック樹脂

【化 5】



(式中、 $n'$  は 3 乃至 100 の整数、 $m'$  は 1 乃至 3 の整数を示し  $m'$  は互いに同じでも異なってもよい、 $R_3$  は水素または炭素数 10 以下のアルキル基を表す。)

(2-3) 下記化学式 (3) 【化 6】 で表されるトリスフェノール化合物、  
【化 6】



(式中  $m''$  は 1 乃至 3 の整数を示し  $m''$  は互いに同じでも異なってもよい、 $R_4$  は水素または炭素数 10 以下のアルキル基を、 $Y$  は水素またはメチル基、エチル基のいずれかを表す。)

(2-4) 原油の接触分解プラントの軽重質油留分に由来する 3 乃至 4 環の縮合多環芳香核とフェノール核とがメチレン結合でランダムに三次元配置で結合してなる縮合多環芳香族化合物変性フェノール樹脂、

(2-5) ポリビニルフェノール、

(2-6) ポリビニルフェノール共重合体、

(2-7) ポリイソプロペニルフェノール、

(2-8) ポリイソプロペニルフェノール共重合体、  
 (3) 硬化促進剤 0.1 乃至 5 質量%、  
 (4) 無機質充填剤 5 乃至 20 質量%、  
 (7) シランカップリング剤 0.1 乃至 5 質量%、  
 (8) 0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が 5 μm 以下であるゴム状ポリマー微粒子 1 乃至 15 質量%、  
 からなる液晶表示セルシール材用組成物。

<5> 前記液晶表示セルシール材用組成物が、

(イ) 該組成物と同質量の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が 20 μs/cm 以下であり、

該組成物の硬化体が

(ロ) 該組成物の厚み 100 μm の硬化体を通過する 80℃透湿度が 100 g/m<sup>2</sup>・24 h r s 未満であり、

(ハ) 該組成物の硬化体の T<sub>g</sub> が 100℃以上であり、

(ニ) 該組成物硬化体の沸騰水浸漬 5 時間後の吸水率が 2 質量%未満である<4>記載の液晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物。

<6> 前記エポキシ樹脂組成物が

(ホ) 50 μm 厚みに塗布し、80℃/20 分熱処理後の E 型粘度が 80℃乃至 120℃において、5 乃至 10000 Pa・s にある<5>記載の液晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物。

<7> <4>記載の組成物 100 質量部、

(7) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が 150 乃至 220℃の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な溶剤の 1 乃至 25 質量部を含有する液晶表示セルシール材用組成物。

<8> <4>又は<7>のいずれかに記載の組成物 100 質量部、

(8) 軟化点温度 50℃以上であり、一次粒子の平均粒子径が 2 μm 以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子 0.1 乃至 25 質量部を含有する液晶表示セルシール材用組成物。

<9> <4>、<7>、<8>のいずれかに記載の組成物 100 質量部、

(9) ワックス 0. 1 乃至 5 質量部を含有することを特徴とする記載の液晶表示セルシール材用組成物。

< 1 0 > < 4 >、< 7 >乃至< 9 >のいずれかに記載の組成物 1 0 0 質量部、

(10) ギャップ出しコントロール剤 0. 1 乃至 5 質量部を含有することを特徴とする液晶表示セルシール材用組成物。

< 1 1 > 前記(1)エポキシ樹脂が、

(1-1) 0 乃至 5 0℃の温度範囲で液状のエポキシ樹脂と

(1-2) 0 乃至 5 0℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂との混合組成物であり、その混合組成物の軟化点が 0℃乃至 1 2 0℃の範囲にある< 4 >、< 7 >乃至< 1 0 >のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物。

< 1 2 > 前記(1-2) 0 乃至 5 0℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも一つの樹脂又はその混合物である< 1 1 >に記載の液晶表示セルシール材用組成物。

< 1 3 > 前記(3) 硬化促進剤が 1, 1-ジメチル尿素誘導体、シアノエチル化イミダゾール化合物、ジアザビシクロウンデセン誘導体、トリフェニルフォスフィンの群から選ばれた少なくとも 1 種である< 4 >、< 7 >乃至< 1 2 >のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物。

< 1 4 > 前記(3) 硬化促進剤が、3-(p-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(o,p-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエン、2,6-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエンの群から選ばれた少なくとも 1 種である< 4 >、< 7 >乃至< 1 2 >のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物。

< 1 5 > 前記(6) 0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が 5 μm 以下であるゴム状ポリマー微粒子が、- 3 0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子径が 0. 0 1 乃至 3 μm の範囲のシリコンゴム微粒子、アクリルゴム微粒子、ポリオレフィンゴム微粒子の群から選ばれる少なくとも 1 種又はその混合であるゴム微粒子である< 4 >、< 7 >乃至< 1 4 >にいずれかに記載の液晶表示セル

シール材用組成物。

< 1 6 > 前記 (6) ゴム状ポリマー微粒子が0.1乃至1  $\mu$  mの一次粒子径を持ちかつ架橋性ゴム粒子である< 1 5 >記載の液晶表示セルシール材用組成物。

< 1 7 > 前記 (8) 高軟化点アクリルポリマー微粒子が、6 0乃至1 5 0℃の軟化点温度を有し、エポキシ基を0. 1乃至5質量%含有すると共にその単独一次粒子の平均粒子径が0. 0 1乃至3  $\mu$  mの範囲、軟化温度以内の低温下では微架橋構造を持つ< 4 >、< 7 >乃至< 1 6 >のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物。

< 1 8 > 前記 (6) 成分がアクリルゴムまたはオレフィンゴムであり (8) 成分をシェル相とするいわゆるコア-シェル型微粒子のコア相として内包されており、コア：シェルの質量比が (1 : 0. 3) 乃至 (1 : 2) の範囲にある (6) と (8) の複合微粒子として含有させ、(6) 成分換算でその1乃至15質量%、(8) 成分換算で0. 1乃至9. 5質量%の範囲となる様に含有させて成る< 8 >乃至< 1 7 >のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物。

< 1 9 > 前記 (8) ワックスが、6 0乃至1 6 0℃の範囲に軟化点温度を有するワックスから選ばれる少なくとも1種又はその混合物である< 9 >乃至< 1 8 >のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物。

< 2 0 > 前記 (8) がカルナバワックスである< 1 9 >記載の液晶表示セルシール材用組成物。

< 2 1 > 前記 (3) 無機質充填剤の少なくとも一部が、(1) エポキシ樹脂、(5) シランカップリング剤の少なくともいずれか一方とのグラフト体であり、その繰り返し溶剤洗浄法で求めた質量増加率で表されるグラフト率が、(3) の1 0 0質量部当たりグラフト結合した(1) エポキシ樹脂と(5) シランカップリング剤の総和で1乃至5 0質量部である< 4 >、< 7 >乃至< 2 0 >のいずれかに記載の液晶表示セル用シール材。

< 2 2 > < 1 >乃至< 2 1 >のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、7 0乃至1 2 0℃でプレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を1 0 0乃至2 0

0℃で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7  $\mu\text{m}$ の範囲で均質な厚みに接合固定させた後、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液型液晶シール材組成物で封孔させる液晶表示セルの製造方法。

<23> <1>乃至<21>のいずれかに記載の液晶表示セルシール材用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70乃至120℃でプレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100乃至200℃で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7  $\mu\text{m}$ の範囲で均質な厚みに接合固定させた後、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液型液晶シール材組成物で封孔させて製造された液晶表示セル。

# 【0005】

## 【発明の実施の形態】

本願発明の液晶表示セルシール材用組成物とは、

(イ) 該組成物と同質量の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が20  $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下であり、

該組成物の硬化体が

(ロ) 該組成物の厚み100  $\mu\text{m}$ の硬化体を通過する80℃透湿度が100  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ 未満であり、

(ハ) 該組成物の硬化体のTgが100℃以上であり、

(ニ) 該組成物硬化体の沸騰水浸漬5時間後の吸水率が2質量%未満である。

前記エポキシ樹脂組成物が

(ホ) 50  $\mu\text{m}$ 厚みに塗布し、80℃/20分熱処理後のE型粘度が80℃乃至120℃において、5乃至10000  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ にあることが好ましい。(ホ)条件を満たすことにより例えば、大型液晶ディスプレイ製造時の加熱接着工程、より具体的にはBステージ等におけるシール材に要求される物性であり、このBステージ化組成物の80℃から120℃の全温度領域に於いてE型粘度を5  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上とすることにより、例えば枚葉熱プレス式加熱圧縮接着時に貫通泡の発生が著しく抑制され、実質的に発生することなく製造することができるようになる。



また 80℃ から 120℃ の全温度領域に於いて E 型粘度が  $10000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以下とすることにより、例えば枚葉熱プレス式加熱圧縮接着時に所望するギャップ厚みコントロール性が向上し作業効率が向上するので好ましい。更には前記熱処理後の組成物は 80℃ から 120℃ の全温度領域に於いて E 型粘度が 10 乃至  $5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の範囲とする事がより好ましく、特に好ましくは 20 乃至  $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の範囲である。

#### 【0006】

また、液晶表示セルシール材用組成物の硬化体に関わる 80℃ 透湿度を特定範囲以下とすることにより液晶の耐久性を著しく向上することができる。すなわち、液晶表示セルシール材用組成物の硬化膜  $100 \mu\text{m}$  厚みの硬化膜を通過する 80℃、95% 相対湿度環境下 24 時間水蒸気透過量で表される 80℃ 透湿度が、 $100 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs}$  以下とすることによって、液晶表示セル内に短時間内に水分の進入を著しく抑制することができ、結果として表示ムラや応答速度の低下等を防止することができる。特に近年要求されている高温、高湿度下においても長期間安定に動作することができる。

本発明の液晶表示セルシール材用組成物では、80℃ 透湿度が、 $80 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs}$  以下とする事がいっそう好ましく、特に好ましくは  $50 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs}$  未満とする事がより好ましい。

また、液晶表示セルシール材用組成物の熱変形温度特性 ( $T_g$  特性) を特定範囲とすることにより、液晶の使用下の可能範囲が広がる。特に近年要求されているより高温下において使用することが可能となる。従って、硬化体の TMA (Thermomechanical analysis) より求められた熱変形温度 ( $T_g$ ) が 100℃ 以上とすることにより、得られる液晶表示素子が長期間、より高い表示信頼限界温度で使用可能となり好ましい。より詳しくは、得られる液晶表示素子が 80℃ 高温環境下に長時間さらされた際の信頼性が確保出来るからである。より好ましくは熱変形温度が 110℃ 以上である。特に好ましくは  $T_g$  として 115 乃至 180℃ の範囲である。

#### 【0007】

また、液晶表示セルシール材用組成物の硬化体を沸騰水浸漬 5 時間後の吸水率

を 2 質量%以下とすることにより、得られる液晶表示素子の寸法安定性が確保出来る。液晶表示セルシール材用組成物の硬化体の吸水率を、2 質量%以下とすることにより、高温度高湿度下においても長期間、表示ミダレや応答速度の低下を防止しすることができる。

本発明の液晶表示セルシール材用組成物では、硬化体の吸水率が好ましくは 1 . 5 質量%未満、特に好ましくは 1 質量%未満とする事がより好ましい。

また本発明の液晶表示セルシール材用組成物では、その液晶表示セルシール材用組成物中の遊離イオン濃度の指標として、液晶表示セルシール材用組成物と同質量の純水とを混和させてなる水溶液のイオン伝導度であらわし、そのイオン伝導度を前記した範囲とする事が肝要である。イオン伝導度を  $20 \mu s / cm$  以下とする事により、最終的に得られる液晶表示素子の長期間表示機能性の保持が図れる。好ましくは  $10 \mu s / cm$  以下、特に好ましくは  $5 \mu s / cm$  以下とする事が良い。

#### 【 0 0 0 8 】

本願発明の液晶表示セルシール材用組成物とは、(1)一分子中にエポキシ基を質量平均 1 . 7 個以上持つかつ同質量の純水と 1 時間接触混合させ分離抽出された抽出水のイオン伝導度が  $20 \mu s / cm$  以下のエポキシ樹脂 [以下単に (1) エポキシ樹脂と呼ぶ事がある。]、(2) 同質量の純水と 1 時間接触混合させ分離抽出された抽出水のイオン伝導度が  $20 \mu s / cm$  以下の硬化剤 [以下単に (2) 硬化剤と呼ぶ事がある。]、(3)硬化促進剤、(4)無機質充填剤、(5)シランカップリング剤、(6) 0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が  $5 \mu m$  以下であるゴム状ポリマー微粒子、必要に応じて、(7) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が 150乃至 220℃の範囲にあるエポキシ基に対して不活性な溶剤、(8) 50℃以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が  $2 \mu m$  以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子、(9)ワックス、(10)ギャップ出しコントロール剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤、その他添加剤からなるものである。その構成成分から具体的に説明する。

#### 【 0 0 0 9 】

[ (1) エポキシ樹脂 ]

本発明に用いられるエポキシ樹脂（１）とは、１分子中にエポキシ基を質量平均１．７個以上有しかつ同質量の純水と接触混合させ分離抽出された抽出水のイオン伝導度が高くとも $20\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下の樹脂であり、好ましくは１分子中にエポキシ基を質量平均１．９個以上、特に好ましくは質量平均２個以上６個以下である。これらの樹脂はそれぞれ単独でも相異なる樹脂の混合物であってもよい。また通常固体を用いるが、平均２個以上６個以下のエポキシ基を含有する樹脂の場合 $25^{\circ}\text{C}$ において液体、固体のいずれでも使用することができる。

１分子中にエポキシ基を重量平均１．７個以上とすることにより耐熱性が向上し好ましい。

これらのエポキシ基は所定のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂又はその混合物であれば特に制限はなく、単官能性エポキシ樹脂と多官能性エポキシ樹脂の混合物または多官能エポキシ樹脂の単独または混合物を用いることができる。

エポキシ樹脂（１）は、その単体または複数種の混合物に於いて同質量の純水と接触混合させ分離抽出された抽出水のイオン伝導度が高くとも $20\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下とする、より好ましくは $15\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、特に好ましくは $5\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下とすることで、本発明の液晶表示セルシール材用組成物硬化体が液晶接触時に於いて、液晶相に対し不必要に遊離イオンの移行を回避できるから好ましい。異なる種類のエポキシ樹脂を２種以上用いる場合にはその混合物中の遊離イオンの含有量の総和の指標として、前記した要件を満たす事で良い。

エポキシ樹脂（１）は（１－１） $0$ 乃至 $50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で液体のエポキシ樹脂と（１－２） $0$ 乃至 $50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で固形のエポキシ樹脂との混合物であることが好ましい。またその該混合物は $0^{\circ}\text{C}$ 乃至 $120^{\circ}\text{C}$ で液体となる事が好ましい。またその混合物中の（１－２） $0$ 乃至 $50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で固形のエポキシ樹脂は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも一つの樹脂又はその混合物とすることが特に好ましい。

エポキシ樹脂（１）では（１－１） $0$ 乃至 $50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で液体のエポキシ樹脂と（１－２） $0$ 乃至 $50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で固形のエポキシ樹脂との混合質量比率

を (1-1) : (1-2) で表し、(5 : 95) 乃至 (70 : 30) の範囲とする事が良く、特に好ましいは (10 : 90) 乃至 (40 : 60) である。

又、エポキシ樹脂 (1) としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下の記載では単に GPC と呼ぶ) により求められた、ポリスチレン換算質量平均分子量が 7000 以下のものが好ましく、150 乃至 5000 の範囲がより好ましく、350 乃至 3500 の範囲にあるものが最も好ましい。

GPC によるポリスチレン換算質量平均分子量が 7000 以下であることが、液晶表示セルシール材用組成物の B ステージ化後の熱時 E 型粘度値を 10000 Pa · s 以下とすることができ、枚葉熱プレス式加熱圧縮接着適性が確保できる上で好ましい。また同様にポリスチレン換算質量平均分子量を 150 以上とすることにより、得られる硬化体の架橋密度を高く保つことができ、耐熱シール信頼性が確保できる事から好ましい。

エポキシ樹脂 (1) の含有量は液晶表示セルシール材用組成物中、15 乃至 83 . 8 質量% であり、好ましくは 25 乃至 70 質量% である。

また、下記のエポキシ樹脂 (1) では、前記した要件を満たす為樹脂を直接合成しても、精製または高純度化によって製造したものを用いてもよい。精製方法としてイオン伝導度を所定の範囲になるように精製できるものであればいずれでも用いることができるが、例えば、水洗浄-溶剤抽出精製法や限外ろ過法や蒸留精製法などが挙げられる。

#### 【0010】

##### <単官能性エポキシ樹脂>

本願発明に用いられる単官能性エポキシ樹脂としては、例えば、脂肪族モノグリシジルエーテル化合物、脂環式モノグリシジルエーテル化合物、芳香族モノグリシジルエーテル化合物、脂肪族モノグリシジレステル化合物、芳香族モノグリシジレステル化合物、脂環式モノグリシジレステル化合物、窒素元素含有モノグリシジルエーテル化合物、モノグリシジルプロピルポリシロキサン化合物、モノグリシジリアルカン、等が挙げられる。これら以外の単官能性エポキシ樹脂を用いても良いことは言うまでもない。

#### 【0011】

## (脂肪族モノグリシジルエーテル化合物)

例えば炭素数が 1 乃至 6 の整数で表されるアルキル基又はアルケニル基を有するポリアルキレンモノアルキルエーテル類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエーテル化合物や、脂肪族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

炭素数が 1 乃至 6 の整数で表されるアルキル基又はアルケニル基を有するポリアルキレンモノアルキルエーテル類としては、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ピロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジピロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリピロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリピロピレングリコールモノアルキルエーテル等が挙げられる。

脂肪族アルコールとしては例えば  $n$ -ブタノール、イソブタノール、 $n$ -オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ジメチロールプロパンモノアルキルエーテル、メチロールプロパンジアルキルエーテル、グリセリンジアルキルエーテル、ジメチロールプロパンモノアルキルエステル、メチロールプロパンジアルキルエステル、グリセリンジアルキルエステル等が挙げられる。

## 【 0 0 1 2 】

## (脂環式モノグリシジルエーテル化合物)

例えば炭素数が 6 乃至 9 の整数で表される飽和型環式アルカン基を有する脂環族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂環式モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 1 3 】

反応の用いられる脂環族アルコール類としては、シクロヘキサノール等が挙げられる。

## 【 0 0 1 4 】

## (芳香族モノグリシジルエーテル化合物)

例えば芳香族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族モ

ノグリシジルエーテル化合物が等が挙げられる。

反応の用いられる芳香族アルコール類としては、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノール、*n*-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、ベンジルアルコール、*t*-ブチルフェノール、キシレノール、ナフトール等が挙げられる。

【0015】

(脂肪族又は芳香族モノグリシジルエステル化合物)

例えば、脂肪族ジカルボン酸モノアルキルエステルまたは芳香族ジカルボン酸モノアルキルエステルとエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエステル化合物または芳香族モノグリシジルエステル化合物等が挙げられる。

【0016】

<多官能性エポキシ樹脂>

多官能性エポキシ樹脂としては、通常1分子中に質量平均2乃至6個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であるが、本願発明の効果を阻害しない範囲であればそれ以上のエポキシ基を有する樹脂を用いることもできる。多官能性エポキシ樹脂としては例えば、脂肪族多価グリシジルエーテル化合物、芳香族多価グリシジルエーテル化合物、トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物、ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物、レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエステル化合物、脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物、脂環式多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルアミン化合物、芳香族多価グリシジルアミン化合物、ヒダントイン型多価グリシジル化合物、ビフェニル型多価グリシジル化合物、ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物、エポキシ化ジエン重合体等が挙げられる。なおこれら以外の多官能性エポキシ樹脂でも用いることができることは言うまでもない。

【0017】

(脂肪族多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、ポリアルキレングリコール類又は多価アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

反応に用いられるポリアルキレングリコール類としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ピロピレングリコール、ジピロピレングリコール、トリピロピレングリコール、ポリピロピレングリコール等が挙げられる。

反応に用いられる多価アルコール類としては、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、スピログリコール、グリセリン等が挙げられる。

#### 【0018】

(芳香族多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、芳香族ジオール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

反応に用いられる芳香族ジオールとしては例えばビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等が挙げられる。

#### 【0019】

(トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、トリスフェノール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られたトリフェノール型多価グリシジルエーテル化合物が挙げられる。

反応に用いられるトリスフェノール類としては4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4', 4''-メチリデントリス(2-メチルフェノール)、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4', 4''-エチリデントリスフェノール、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェ

ニル) メチレン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) エチレン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) エチレン] ビス [3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [1 - [4 - [1 - (4-ヒドロキシフェニル) - 1-メチルエチル] フェノールエチリデン] ビスフェノール、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-メチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4 - [ビス (3-シクロヘキシル 4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) メチル] - 1, 2-ベンゼンジオール等が挙げられる。

#### 【0020】

(ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、ハイドロキノンとエピクロルヒドリンとの反応で得られたハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

#### 【0021】

(レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、レゾルシノールとエピクロルヒドリンとの反応で得られたレゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

#### 【0022】

(脂肪族多価グリシジルエステル化合物)

例えば、アジピン酸等で代表される脂肪族ジカルボン酸とエピクロルヒドリン



との反応で得られた脂肪族多価グリシジルエステル化合物等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

(芳香族多価グリシジルエステル化合物)

例えば、芳香族ジカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエステル化合物等が挙げられる。

反応に用いられる芳香族ジカルボン酸としては例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

(脂肪族又は芳香族多価グリシジルーテルエステル化合物)

ヒドロキシジカルボン酸化合物とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルーテルエステル化合物または芳香族多価グリシジルーテルエステル化合物等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

(脂環式多価グリシジルーテル化合物)

例えば、ジシクロペンタジエン型多価グリシジルーテル化合物等で代表される脂環式多価グリシジルーテル化合物等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

(脂肪族多価グリシジルアミン化合物)

例えば、ポリエチレンジアミン等で代表される脂肪族ジアミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルアミン化合物等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

(芳香族多価グリシジルアミン化合物)

例えば、ジアミノジフェニルメタン、アニリン、メタキシリレンジアミン等で代表される芳香族ジアミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルアミン化合物等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

(ヒダントイン型多価グリシジル化合物)

例えば、ヒダントインならびにその誘導体とエピクロルヒドリンとの反応で得られたヒダントイン型多価グリシジル化合物等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

(ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、フェノール、クレゾール、ナフトール等で代表される芳香族アルコール類とホルムアルデヒドとから誘導されるノボラック樹脂とエピクロルヒドリンとの反応で得られるノボラック型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。また、例えば、フェノールと p-キシリレンジクロライドとから誘導されるフェノール核とパラキシレン核がメチレン結合で結合して成る変性フェノール樹脂と、エピクロルヒドリンとの反応で得られる変性フェノールノボラック樹脂も代表例である。

【 0 0 3 0 】

(エポキシ化ジエン重合体)

例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレン等が挙げられる。

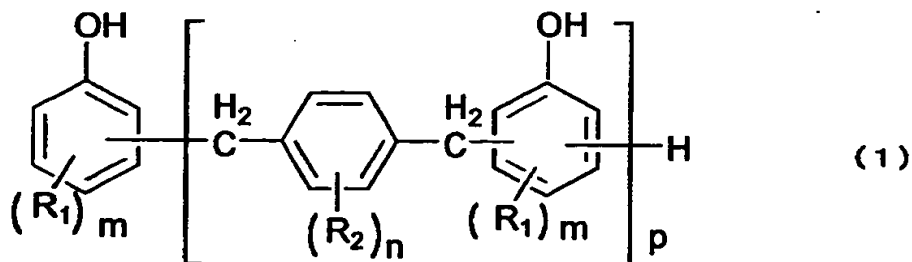
【 0 0 3 1 】

[ ( 2 ) 硬化剤 ]

本発明の液晶表示セルシール材用組成物で用いる硬化剤 ( 2 ) とは、同質量の純水と 1 時間程度接触混合させ分離抽出された抽出水のイオン伝導度が高くとも  $20 \mu s / c m$  以下にある以下の ( 2 - 1 ) 乃至 ( 2 - 8 ) から選ばれた 1 種または 2 種以上からなる。

( 2 - 1 ) 下記化学式 ( 1 ) [ 化 7 ] で表される芳香環変性フェノールノボラック樹脂 ( 2 - 1 )、

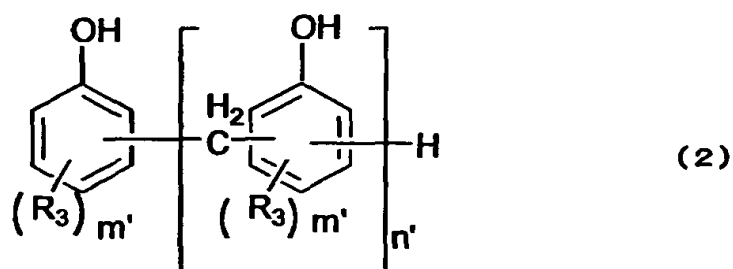
【 化 7 】



(式中 p は 1 から 60 の整数を、m は 1, 2 または 3 の整数を示し m は互いに同

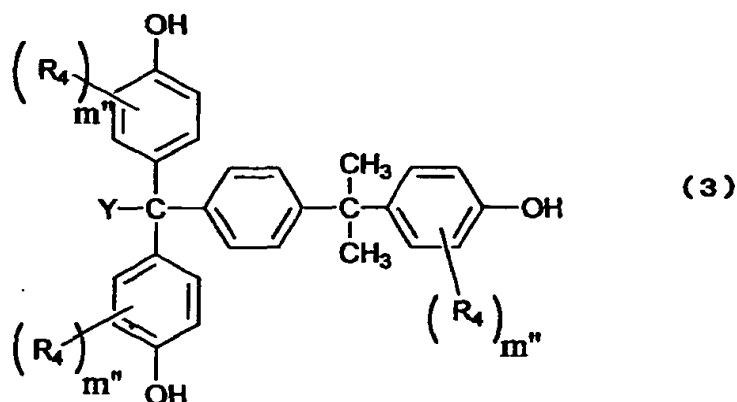
じでも異なってもよい、 $n$  は 1, 2, 3 または 4 の整数、 $R_1$  は水素または炭素数 10 以下のアルキル基を、 $R_2$  は水素または炭素数 10 以下のアルキル基を表す。)

(2-2) 下記化学式 (2) [化 8] で表されるフェノールノボラック樹脂、  
[化 8]



(式中、 $n'$  は 3 から 100 の整数を、 $m'$  は 1, 2 または 3 の整数を示し  $m'$  は互いに同じでも異なってもよい、 $R_3$  は水素または炭素数 10 以下のアルキル基を表す。)

(2-3) 下記化学式 (3) [化 9] で表されるトリスフェノール化合物、  
[化 9]



但し、 $m''$  は 1, 2 または 3 の整数を示し  $m''$  は互いに同じでも異なってもよい、 $R_4$  は水素または炭素数 10 以下のアルキル基を、 $Y$  は水素またはメチル基、エチル基のいずれかを表す。)

(2-4) 原油の接触分解プラント軽質油留分に由来する 3 乃至 4 環の縮合多環芳香核とフェノール核とがメチレン結合でランダムに三次元配置で結合してなる

縮合多環芳香族化合物変性フェノール樹脂、(2-5) ポリビニルフェノール、  
(2-6) ポリビニルフェノール共重合体、  
(2-7) ポリイソプロペニルフェノール、  
(2-8) ポリイソプロペニルフェノール共重合体、

ところで硬化剤(2)は、同質量の純水と1時間接触混合させ分離抽出された抽出水のイオン伝導度が高くとも $20\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下とする、より好ましくは $15\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、特に好ましくは $5\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下とすることで、本発明の液晶表示セルシール材用組成物硬化体が液晶接触時に於いて、液晶相に対し不必要に遊離イオンの移行を回避できるから好ましい。

また硬化剤(2)は、本発明の液晶表示セルシール材用組成物中に占める割合として10乃至35質量%である。10質量%以上でエポキシ樹脂(1)の硬化性が良好であり、信頼性の高い液晶表示セルシール材用組成物が得られるので好ましく、また35質量%以下とすることが硬化剤の未反応物の残留を抑制することができると共に硬化物の架橋密度ならびに液晶セルシール接着信頼性を良好に保つことができ好ましい。以下では硬化剤の具体例を示すが、同質量の純水との接触混合させて後抽出分離された抽出水のイオン伝導度が高くとも $20\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下とする為に、以下に示す硬化剤では得られた樹脂または化合物を脱イオン精製方法を経て製造されて良く、例えば、遊離イオン水抽出分離精製法、溶剤抽出精製法、限外膜過精製法等であって良く、特に制約はない。

#### 【0032】

##### <(2-1) 芳香環化合物変性フェノールノボラック樹脂>

(2-1) 芳香環化合物変性フェノールノボラック樹脂の具体的な例を以下に示す。

芳香環化合物変性フェノールノボラック樹脂としては、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下にフェノールとキシリレンジクロライド化合物またはキシリレンジアルキルエーテル化合物とから誘導され遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去してなる前記化学式(1)で示される固溶体物質が代表的な例である。

キシリレンジクロライド化合物には、例えば、1,2-キシリレンジクロライド

、 1, 3-キシリレンジクロライド、 1, 4-キシリレンジクロライド、 2-メチル 1, 3-キシリレンジクロライド、 3-メチル 1, 4-キシリレンジクロライド、 2, 4-ジメチル 1, 3-キシリレンジクロライド、 2, 4, 5-トリメチル 1, 3-キシリレンジクロライド、 2, 3-ジメチル 1, 4-キシリレンジクロライド、 2, 3, 5-トリメチル 1, 4-キシリレンジクロライド、 2-エチル-1, 3-キシリレンジクロライド、 2, 4-ジエチル-1, 3-キシリレンジクロライド、 2, 4, 5-トリエチル-1, 3-キシリレンジクロライド、 2, 3-ジエチル-1, 4-キシリレンジクロライド、 2, 3, 5-トリエチル-1, 4-キシリレンジクロライド等がある。

キシリレンジアルキルエーテル化合物には、例えば、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジエトキシ-p-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-o-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジエトキシ-o-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-m-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジエトキシ-m-キシレンがあり、好ましくは $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレンである。

好ましい (2-1) 芳香環変性フェノールノボラック樹脂としては、例えば、前記した方法で合成され、かつ限外ろ過精製法や溶剤処理析出精製法などに代表される脱イオン化精製工程をへて製造され、その脱イオン化度の指標として、該樹脂 100 質量部に対し同質量の純水 (伝導度  $2 \mu s / cm$ ) と接触させてなる抽出水のイオン伝導度で表される値で  $4 \mu s / cm$  以下である物とする事がより好ましい。また更にその精製されてなる (2-1) が GPC より得られたポリスチレン換算質量平均分子量で 300 乃至 10000 の範囲とする事が好ましく、500 乃至 7500 の範囲の物とする事が最も好ましい態様例である。

### 【0033】

#### < (2-2) フェノールノボラック樹脂 >

(2-2) フェノールノボラック樹脂の具体的な例を以下に示す。

フェノールノボラック樹脂としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとを酸性下で付加縮合させてえられる前記化学式 (2) で表された固溶体物質が挙げられ、好ましくは軟化点温度が  $75^{\circ}C$  以上にあり、かつ限外ろ過精製法または溶剤処理析出精製法などに代表される脱イオン化精製工程をへて製造され、その



ル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル] フェノールエチリデン] ビスフェノール、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-メチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4 - [ビス (3-シクロヘキシル 4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) メチル] - 1, 2-ベンゼンジオール等が挙げられる。これらの 1 種または 2 種以上を併用使用して良い。

特に好ましい (2-3) の例としては、4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4', 4''-メチリデントリス (2-メチルフェノール)、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4', 4''-エチリデントリスフェノールから選ばれた 1 種とする事が良い。

#### 【0035】

またより好ましくは (2-3) の純度の指標として、ガスクロマトグラフィーによる純度が 99.8 質量%以上である物とする事が良い。特に好ましくは、その純度の指標のひとつとして、更に、該トリスフェノール化合物 100 質量部に対し同質量の純水 (伝導度  $2 \mu s / cm$ ) と接触させてなる分離抽出水のイオン伝導度の値で表される抽出水伝導度が  $4 \mu s / cm$  以下である物とする事がより好ましい。

#### 【0036】

##### <(2-4) 縮合多環芳香族化合物変性フェノール樹脂>

(2-4) 縮合多環芳香族化合物変性フェノール樹脂の具体例を以下に示す。

縮合多環芳香族化合物変性フェノール樹脂としては、例えば、原油に於ける高圧水蒸気接触分解プラント等から留出される軽重質油留分に由来する 3 乃至 4 環の縮合多環芳香族炭化水素化合物とフェノールと更に必要に応じてホルムアルデヒドとを酸触媒存在下に作用させて得られた、前記縮合多環芳香核とフェノール核

とがメチレン結合でランダムに三次元配置で結合してなる縮合多環芳香族化合物変性フェノール樹脂に代表される。

軽質油留分に由来する 3 乃至 4 環の縮合多環芳香族炭化水素化合物としては、例えば、軽重質油中の  $^{13}\text{C}$ -NMR より求めた芳香族炭素数／軽重質油中の炭素数で表される芳香族炭素分率（f a 値）で 0.4 乃至 0.95 の範囲、好ましくは 0.7 乃至 0.8 にある事、及び、軽重質油中の  $^1\text{H}$ -NMR より求めた芳香環水素数／軽重質油中の水素数で表される芳香環水素分率（H a 値）が 0.2 乃至 0.8 の範囲、好ましくは 0.35 乃至 0.6 にある物が代表的である。

より具体的な（2-4）の態様例としては、鹿島石油株式会社より商品名「PPF-TSP 樹脂」（ここで PPF とは Polynuclear Aromatics Formaldehyde Resin の略）が市販されており、好ましい例である。

そのなかでも、軟化点温度が 45 乃至 110℃ にあり、かつ限外口過精製法または溶剤処理析出精製法などに代表される脱イオン化精製工程をへて製造され、その脱イオン化度の指標として、同質量の純水（伝導度  $2\ \mu\text{s}/\text{cm}$ ）と接触させてなる分離抽出水のイオン伝導度が  $4\ \mu\text{s}/\text{cm}$  以下である物とする事がより好ましい。より更に GPC によるポリスチレン換算数平均分子量で 500 乃至 20000、遊離フェノール含有量が 0.3 質量%未満の該縮合多環芳香族化合物変性フェノール樹脂を選定使用する事が好ましい。

#### <（2-5）ポリビニルフェノール>

（2-5）ポリビニルフェノールは p-ビニルフェノールのホモポリマーで代表され、特に制約するものではないが、GPC によるポリスチレン換算質量平均分子量で 500 乃至 20000 の範囲にある物を選定使用する事が好ましい。

#### 【0037】

#### <（2-6）ポリビニルフェノール共重合体>

（2-6）ポリビニルフェノール共重合体の具体的な例としては、例えば、p-ビニルフェノールと共重合可能な他のビラルモノマーとの 2 元共重合体または 3 元以上の多元共重合体で代表され、特に制約するものではないが、GPC によるポリスチレン換算質量平均分子量で 500 乃至 20000 の範囲の物とする事が良い。ところで、p-ビニルフェノールと共重合可能な他のビラルモノマー



としては、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルアクリレレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシアクリレート等が挙げられる。

#### 【0038】

##### < (2-7) ポリイソプロペニルフェノール >

(2-7) ポリイソプロペニルフェノールは p-イソプロペニルフェノールのホモポリマーで代表され、特に制約するものではないが、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で 500 乃至 20000 の範囲にある物を選定使用する事が好ましい。

#### 【0039】

##### < (2-8) ポリイソプロペニルフェノール共重合体 >

(2-8) ポリイソプロペニルフェノール共重合体の具体的な例としては、例えば、p-イソプロペニルフェノールと共重合可能な他のビラルモノマーとの 2 元共重合体または 3 元以上の多元共重合体で代表され、特に制約するものではないが、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で 500 乃至 20000 の範囲の物とする事が良い。ところで、p-イソプロペニルフェノールと共重合可能な他のビラルモノマーとしては、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルアクリレレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシアクリレート等が挙げられる。

本発明の液晶表示セルシール材用組成物では、硬化剤 (2) として好ましい態様例は (2-1) の単独や (2-2) の単独系または (2-4) の単独系また更にはそれらの 2 種以上から成る併用系とする態様が挙げられる。特に最も好ましい硬化剤 (2) の態様例としては (2-1) 芳香環変性フェノールノボラック樹脂の単独である。但し本願発明の効果を阻害しない範囲でその他樹脂を含有してもよいことは言うまでもない。

#### 【0040】

##### [ (3) 硬化促進剤 ]

本発明の液晶表示セルシール材用組成物で用いる硬化促進剤 (3) としては、例えば、1, 1-ジアルキル尿素誘導体、イミダゾール誘導体またはその塩、ポリ

アミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト固溶体またはその塩、アミン化合物とジイソシアナート化合物との固溶体またはその塩、トリスジメチルアミノメチルフェノールまたはその塩、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7やその塩、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-ノネン-5やその塩、6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7やその塩、トリフェニルフォスフィン等が挙げられる。

前記した中から室温活性は低く、貯蔵安定性に富むものが好ましく、その意味では1, 1-ジアルキル尿素誘導体を使用する事が良い。

好ましくは、湿式分解物の炎光元素分析法で求めたアルカリ金属の総和含有量が50ppm以下、より好ましくは30ppm以下、特に好ましくは15ppm以下とする事がより好ましい。そうする事で本発明の液晶表示セルシール材用組成物硬化体が液晶接触時に於いて、液晶相に対し不必要に遊離イオンの移行を回避できる。アルカリ金属の総和含有量を50ppm以下とする為の精製方法には特に制約は無く、例えば溶剤抽出精製法等の既に公知の方法で行って良い。

#### 【0041】

(1, 1-ジアルキル尿素誘導体)

例えば、3-(p-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(o,p-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエン、2,6-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエン 等が代表例である。

#### 【0042】

(イミダゾール誘導体またはその塩)

イミダゾール誘導体としては、例えば、2-メチルイソシアヌール酸付加物、2-n-ペンタデシルイミダゾール、N-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体等が有り、それらの1種または2種以上として良い。

#### 【0043】

前記したイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト固溶体とは、活性水素基を持つ既に公知のイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体を意味し、以下に例示する。

イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト固溶体の変性誘導体の具体例としては、例えば多官能エポキシ化合物と、イミダゾール化合物と、前記多官能エポキシ化合物の重量を量にして 2 倍の量を越さない量のフェノールノボラック樹脂との反応生成物よりなり、多価エポキシ化合物中のエポキシ基対イミダゾール化合物の分子の比が (0.8 : 1) 乃至 (2.2 : 1) の範囲である 70 乃至 150℃ の軟化点温度を示す硬化促進剤組成物が例示出来る。また、エポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させ、さらにヒドロキシスチレン樹脂を反応させて得られた固溶体が、また更には、エポキシ樹脂と分子中に一級のアミノ基を持たない窒素塩基を有する化合物 (イミダゾール化合物を含む) と GPC によるポリスチレン換算の質量平均分子量が 2000 乃至 10000 のフェノールホルムアルデヒド樹脂との固溶体がそれぞれ例示出来る。

イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト固溶体の変性誘導体の具体例としては、融点が 70 乃至 150℃ であるものを選定使用することがおおいに好ましい。

(ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト固溶体)

ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト固溶体としては、特に制約するものではないが、既に公知のポリアミン化合物とエポキシ樹脂とから誘導される固溶体で代表される。より、具体例としては例えばエポキシ樹脂とポリアミンとの付加反応物に酸性水酸基を 2 個以上有する化合物を反応させて得られる固溶体が挙げられる。酸性水酸基を 2 個以上有する化合物としてはフェノール樹脂、ポリフェノール樹脂、ポリカルボン酸等がある。

【0044】

(アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加固溶体またはその変性誘導体)

アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加固溶体としては、既に公知の第 1 乃至第 2 級アミン化合物とジイソシアナートとを反応させて得られる固溶体で代表される。またアミン化合物とジイソシアナート化合物との付加固溶体の変性誘導体としては、例えば、N, N-ジアルキルアミノアルキルアミンと、環状アミンと、ジイソシアナートとを加熱反応させてなる固溶体が例示出来る。また、

該固溶体の軟化点 60℃ 以上でかつ 3 級アミノ基を持つ粉末状固溶体の粒子表面に均一にジイソシアナート化合物を接触させて得られる組成物等が例示出来る。

【0045】

(トリスジメチルアミノメチルフェノール塩)

トリスジメチルアミノメチルフェノール塩には、例えば、トリスジメチルアミノメチルフェノールオクチル酸塩、トリスジメチルアミノメチルフェノールオレニ酸、トリスジメチルアミノメチルフェノール蟻酸塩等が挙げられる。

【0046】

(1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 塩)

1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 塩 (以下単に DBU 塩と呼ぶ) には、例えば、DBU フェノール塩、DBU 多価フェノール化合物塩、DBU ポリフェノール塩、DBU オクチル酸塩、DBU オレニ酸塩、DBU 蟻酸塩等が代表的な例である。

【0047】

(1, 5-ジアザビシクロ (4, 3, 0) -ノネン-5 塩)

1, 5-ジアザビシクロ (4, 3, 0) -ノネン-5 塩 (以下単に DBN 塩と呼ぶ) には、例えば、DBN フェノール塩、DBN 多価フェノール化合物塩、DBN ポリフェノール塩、DBN オクチル酸塩、DBN オレニ酸塩、DBN 蟻酸塩、DBN パラトルエンスルホン酸塩等が代表的な例である。

【0048】

(6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) -ウンデセン-7 塩)

6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) -ウンデセン-7 塩 (以下単に DB 塩と呼ぶ) には、例えば、DB フェノール塩、DB 多価フェノール化合物塩、DB ポリフェノール塩、DB オクチル酸塩、DB オレニ酸塩、DB 蟻酸塩、DB パラトルエンスルホン酸塩等が代表的な例である。

本発明の液晶表示セルシール材用組成物では硬化促進剤 (3) の 0.1 乃至 5 質量% を含有させることが肝要である。0.1 質量% 以上であれば硬化剤 (2) の硬化活性を加熱硬化時に十分引き出す事が出来る。また 5 質量% 以内で使用する

れば得られるエポキシ樹脂組成物の 25℃ 保存安定性を向上できるので好ましい。

本発明の液晶表示セルシール材用組成物では硬化促進剤 (3) として特に好ましい例は、3-(p-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(o,p-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエン、2,6-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエンから選ばれた 1 種とする事が良い。

#### 【0049】

#### 〔(4) 無機質充填剤〕

本発明で用いる無機質充填剤 (4) には、通常電子材料分野で無機充填剤として使用可能なものであればいずれでもよい。具体的には例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム (アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等が挙げられる。

好ましくは、湿式分解物の蛍光元素分析法で求めたアルカリ金属の総和含有量が 50 ppm 以下、より好ましくは 30 ppm 以下、特に好ましくは 15 ppm 以下とする事がより好ましい。そうする事で本発明の液晶表示セルシール材用組成物硬化体が液晶接触時に於いて、液晶相に対し不必要に遊離イオンの移行を回避できる。アルカリ金属の総和含有量を 50 ppm 以下とする為の精製方法には特に制約は無く、例えば製造原料の段階で水溶液化しイオン交換法精製法等の既に公知の方法で行って良い。

また、無機質充填剤 (4) は、632.8 nm 波長のレーザー法粒子径測定器により求めた重量加積曲線上の 99 質量% 粒子径値が 5 μm 以下にあるものが好ましく、また質量加積曲線上の 50 質量% 値で示される重量平均粒子径値が 0.005 乃至 1 μm の範囲とする事がより好ましい。

一般的には質量加積曲線上の 99 質量% 粒子径値が 5 μm 以下である無機質充填剤を用いると液晶パネルのギャップ幅の寸法安定性が一層向上し好ましい。

本発明の液晶表示セルシール材用組成物では無機質充填剤 (4) の含有割合として 5 乃至 20 質量% である。5 質量% 以上であればスクリーン印刷またはディ

スパンサー塗布時の塗布形状保持性が優れる。また、25質量%以下であると組成物の流動性を確保でき、スクリーン印刷時のカスレ又はデイスパンサー詰まりを予防することができる。7乃至22.5質量%の範囲が好ましく、10乃至20質量%の範囲が特に好ましい。

また、無機質充填剤(4)は特に制約するものではないが、事前にエポキシ樹脂(1)やシランカップリング剤(5)でグラフト化変性させてのち使用することが好ましい。

グラフト化変性は無機充填剤(4)の一部または全部に対してグラフト化変性されていてよい。その際、グラフト化率は、繰り返し溶剤洗浄法で求めた質量増加率で表され、通常無機質充填剤(4)の100質量部当たりエポキシ樹脂(1)、シランカップリング剤(5)のいずれか又は双方が1乃至50質量部が化学的に結合されていることが好ましい。

#### 【0050】

##### [(5) シランカップリング剤]

本発明においては(5)シランカップリング剤は、液晶表示セルシール材用組成物中に0.1乃至5質量%の範囲とする。0.1質量%以上の使用でガラス基板に対する接着性が確保でき、5質量%以上を越えて使用してもそれ以上顕著な作用効果を引き出せないからである。より好ましくは0.5乃至3質量%である。

シランカップリング剤(5)としてはいずれでも使用することができるが、例えばトリアルコキシシラン化合物またはメチルジアルコキシシラン化合物等を挙げることができる。好ましくは、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル- $\gamma$ -イミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-アミノエチル- $\gamma$ -イミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル- $\gamma$ -イミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロ

ピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、イソシアナートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が例示出来る。なかでもグリシジルシランが特に好ましい。

# 【0051】

## 〔(6) ゴム状ポリマー微粒子〕

本発明の液晶表示セルシール材用組成物においては、振り振子法と言われる *Torsional Braid Analyzer* (以下単にTBAと呼ぶ。) で求めた軟化点温度で、0℃以下の軟化点温度を持ち電子顕微鏡観察から求めた一次粒子の平均粒子径が5  $\mu$ m以下のゴム状ポリマー微粒子(6) (以下の記載では単にゴム状ポリマー微粒子と呼ぶ事がある。) を1乃至15質量%含有させる事が肝要である。より好ましい。その際、前記ゴム状ポリマー微粒子の一次粒子の平均粒子径としては0.01乃至5  $\mu$ mがより好ましく、0.05乃至2  $\mu$ mがより特に好ましい。

本発明の液晶表示セルシール材用組成物中にゴム状ポリマー微粒子が1質量%以上の使用で、本発明の液晶表示セルシール材用組成物を用いて製造される液晶表示素子自体のプレッシャークッカーテスト後の接着信頼性を向上出来好ましい。また15質量%以下とする事で硬化体に必要な耐熱剛性を確保出来、好ましい。より好ましくは3乃至12.5質量%の範囲で含有させる事が挙げられる。特に、ゴム状ポリマー微粒子(6)を液晶表示セルシール材用組成物中に占める割合で5乃至10質量%とする事がより特に好ましい。

また、ゴム状ポリマー微粒子(6)の軟化点温度を0℃以下とすることで、低温下での接着信頼性がより向上する傾向にあり、好ましい。また更に、ゴム状ポリマー微粒子(6)の一次粒子径が5  $\mu$ m以下とすることにより、液晶セルのギャップを薄くすることができ、高価な液晶の使用量を抑制することができると共

に液晶表示応答速度をも向上することができる。

#### 【0052】

特に好ましいゴム状ポリマー微粒子（6）としては、 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下の軟化点温度を持ちその一次粒子径が $0.01$ 乃至 $3\mu\text{m}$ の範囲のシリコンゴム微粒子、及び／またはアクリルゴム微粒子またはポリオレフィンゴム微粒子である事が挙げられ、更に好ましくはそのゴム状ポリマー微粒子（6）が架橋性ゴム粒子である事が良い。

これらのゴム状ポリマー微粒子（6）は軟化点温度が $0^{\circ}\text{C}$ 以下であれば既に公知の以下のゴム状ポリマーを適宜選定使用できる。例えばアクリルゴム系のゴム状ポリマー、シリコンゴム系のゴム状ポリマー、共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー、オレフィンゴム系ゴム状ポリマー、ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー、ウレタンゴム系ゴム状ポリマー、複合化ゴムやエポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーが例示できる。特にこれらのゴム状ポリマーはエポキシ基と反応する官能基を有することが好ましい。

これら液晶表示セルシール材用組成物に用いるゴム状ポリマー微粒子（6）は前記したものの中から1種または2種以上で使用してよい。

これらゴム状ポリマー微粒子の具体例を以下に示す。

#### 【0053】

##### <アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子>

アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、コア部がアクリルゴムからなるコア／シェル型エマルションを乾燥して得られる粒子を用いる方法、また、エポキシ樹脂中でアクリル系モノマーを非水分散重合させてなる樹脂組成物を用いる方法、また更には、エポキシ基と反応する官能基を導入してなるアクリルゴムポリマー溶液を別個に調整後、エポキシ樹脂中に投入または滴下して、機械的に混合し、脱溶剤またはグラフト化させてアクリルゴム微粒子をエポキシ樹脂中に安定的に分散させてなる樹脂組成物を用いる方法などがある。

#### 【0054】

##### <シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子>



シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、粉末状のシリコンゴム微粒子を用いる方法、また、エポキシ樹脂に二重結合を導入してその二重結合と反応可能な片末端アクリレート基を持つシリコンマクロモノマーを反応させた後、ビニルシリコンとハイドロジェンシリコンとを仕込分散重合させてなる樹脂組成物を用いる方法がある。

## 【0055】

## ＜共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子＞

共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、クロロプレン等のモノマーを重合または共重合して得られた共役ジエンゴム状ポリマー微粒子が例示でき、すでに公知の物として良く、特に制約はない。市販品をそのまま使用して良い。より具体的な共役ジエンゴムの例としてはブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にカルボキシル基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にアミノ基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体等がある。

## 【0056】

## ＜オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子＞

オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン等の単独非晶質重合体または共重合可能な他のモノマーとの共重合体やターポリマーからなる微粒子またはその組成物が例示できる。オレフィンゴムラテックス等の形で市販されている物を入手し、エポキシ樹脂中で脱水処理し、オレフィンゴムをエポキシ樹脂中に分散安定化させてなる樹脂組成物として使用する方法も良い例である。

## 【0057】

## ＜ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー微粒子＞

ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー微粒子とはポリマー骨格にポリエステル結合が含有されているゴム状ポリマーからなる微粒子の事であり、特に制約はない。具体的なポリエステルゴムの例を挙げれば、例えば、液状ポリシロキサジオール、液状ポリオレフィンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレン

グリコール等から選ばれた少なくとも1種のジオール成分と、必要に応じてトリオール以上の多価アルコール化合物の共存下に、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、フタル酸等から選ばれた少なくとも1種の2塩基酸とから誘導された低軟化点ポリエステル樹脂、また、前記2塩基酸の代わりに酸無水物を用いた低軟化点ポリエステル樹脂、または、ヒドロキシ多価カルボン酸等から誘導させた低軟化点ポリエステル樹脂が例示できる。

## 【0058】

## ＜ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子＞

ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子とはゴム状ポリマー骨格にウレタン結合及び／または尿素結合が含有されているゴム状ポリマーからなる微粒子の事であり、特に制約はない。具体的なウレタンゴムの例を挙げれば、例えば、液状ポリシロキサンジオール、液状ポリオレフィンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等から選ばれた少なくとも1種からなるジオール成分と、必要に応じてトリオール以上の多価アルコール化合物の共存下に、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート等で代表されるすでに公知のジイソシアナート化合物とを作用させて得られるゴム状ポリウレタン、また更には、例えば、液状ポリシロキサンジアミン、液状ポリオレフィンジアミン、ポリプロピレングリコールジアミン等から選ばれた少なくとも1種の長鎖ジアミン成分と、必要に応じてトリアミン以上の多価アミン化合物の共存下に、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート等で代表されるすでに公知のジイソシアナート化合物とを作用させて得られるゴム状ポリウレタン等を例示出来る。

## 【0059】

## ＜複合化ゴム粒子＞

複合化ゴム粒子としては例えば前記したアクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系の2種以上からなるグラフトポリマー及び／またはブロックポリマーまたはコアシェルポリマー、複層ポリマー

等からなる微粒子が例示できる。

# 【0060】

＜エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマー＞

エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーとしては例えば前記したアクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系の粒子にエポキシ基と反応する官能基を導入してなるものが代表的な例である。

そのエポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーでは、エポキシ基と反応する官能基を有する単量体に由来する構造がゴム状ポリマー中に占める重量割合で0.1乃至25質量%であることが好ましい。

エポキシ基と反応する官能基を有する単量体に由来する繰り返し構造の含有量を0.1質量%以上25質量%以下とすることで得られる液晶表示セルシール材用組成物の接着性が著しく向上するので好ましい。

エポキシ基と反応しうる官能基としては、例えば、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、ヒドロキシル基等が挙げられる。

ゴム状ポリマーにはこれらの官能基のうち少なくとも1種を0.01乃至25質量%が好ましく、0.1乃至10質量%導入されているものが更に好ましい。

それらの官能基の導入方法には特に限定は無く、官能基含有モノマーと主鎖ポリマーを構成するモノマーとのランダム共重合法、交互共重合法、縮合重合法、付加重合法、コア-シェル重合法による導入方法、イオン吸着導入法、膨潤含浸導入法、ゴム状粒子を形成するポリマーヘグラフト重合する方法等いずれの方法でもよい。

このなかでも共重合したり、グラフト重合方法することで、少ない量で効率良くゴム状ポリマー微粒子表面近傍に必要な官能基を配置導入出来るので好ましい。

本願発明の液晶表示セルシール材用組成物では、ゴム状ポリマー微粒子(6)がエポキシ樹脂中に粒子として形状を保持するものが好ましい。

そして本発明の液晶表示セルシール材用組成物中では、ゴム状ポリマー微粒子(6)がエポキシ樹脂(1)と事前にグラフトしていても良く、グラフトしてい

なくても良い。

【0 0 6 1】

〔（7） 溶剤〕

本発明の液晶表示セルシール材用組成物では、前記（1）乃至（6）を含有して成る液晶表示セルシール材用組成物 1 0 0 質量部に対し、更に、エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が 1 5 0 乃至 2 2 0 ℃ の範囲にあるエポキシ基に対して不活性な溶剤（7）を 1 乃至 2 5 質量部の範囲で含有させる事がこのましい。

溶剤を含有させる事でスクリーン印刷適性や接着被着体への濡れ性の向上が図れる。

好ましくは沸点が 1 6 0 乃至 2 0 0 ℃ の範囲にある高沸点溶剤が挙げられる。

溶剤（7）の具体的な例としては、特に制約するものではないが、例えば、シクロヘキサノンの如きケトン溶剤、エーテル溶剤、アセテート溶剤が好ましい例である。

【0 0 6 2】

エーテル溶剤としてより具体的な例として、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジフェニルエーテルが挙げられる。

【0 0 6 3】

またアセテート溶剤として好ましくは、例えば、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコー

ルモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、等で代表される。

#### 【0064】

特に好ましい溶剤（7）としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテートから選ばれた少なくとも1種とすることが良い。

#### 【0065】

##### 〔（8）高軟化点ポリマー微粒子〕

本発明の液晶表示セルシール材用組成物では前記（1）乃至（6）または（1）乃至（7）からなる液晶表示セルシール材用組成物100質量部に対して、更に以下に示す高軟化点ポリマー微粒子（8）を0.1乃至25質量部の範囲で含有させて成るシール剤組成物がより更に好ましい。0.1質量部以上併用使用する事で、例えば真空枚葉熱プレスまたは剛性枚葉熱プレス一次接着工程で貫通泡や滲み出しの発生の無い確実なシール接着を一層確実なものとする事ができるから好ましい。また、25質量%以下の併用使用でギャップ出し性作業性を一層向上することができるので好ましい。

その高軟化点ポリマー微粒子（8）とは、TBAから求めた軟化点温度で50℃以上の軟化点温度を持ちかつ電子顕微鏡観察による一次粒子の平均粒子径が2  $\mu$ m以下の高軟化点アクリルポリマー微粒子（8）（以下単に高軟化点ポリマー微粒子と呼ぶ事がある。）である。

高軟化点アクリルポリマー微粒子（8）の一次粒子の平均粒子径は、2  $\mu$ m以下とすることでギャップ出し作業性が確保できる。一次粒子の平均粒子径は0.

0.1 乃至 1  $\mu\text{m}$  の範囲とすることが好ましく、0.2 乃至 0.5  $\mu\text{m}$  の範囲とすることが最も好ましい。

高軟化点アクリルポリマー微粒子 (8) は架橋型、非架橋型いずれでも使用することができるが、架橋型がより好ましく、特に微架橋構造を持つ高軟化点アクリルポリマー微粒子が最も好ましい。

微架橋構造を持つ高軟化点アクリルポリマー微粒子はポリマーを製造する際に架橋性モノマーを全モノマー中に 0.1 乃至 50 質量% の範囲、好ましくは 1 乃至 10 質量% の範囲、最も好ましくは 1 乃至 3 質量% にすることにより製造することができる。

微架橋度の指標の一つとしては、ゲル分率がある。これは、10 g の高軟化点ポリマー微粒子を 50 g のメチルカルビトール溶剤中に分散し、25℃ 1 時間攪拌後に濾過、濾液量とその濾液中のポリマー含有量 (溶解量) を求め、ゲル分率 (%) = (溶解量 / 10 g)  $\times$  100 とする指標である。このゲル分率指標で 0 乃至 99% の範囲が好ましく、80 乃至 95% である更に好ましい。

高軟化点アクリルポリマー微粒子は、化学構造式から算出される濡れ指数で 9 乃至 11 の範囲にあるものが好ましく 9.3 乃至 10.5 の範囲に有るものが更に好ましい。

高軟化点アクリルポリマー微粒子 (8) の具体的な例としては、例えば、0.1 乃至 50 質量% の架橋性モノマーを共重合させてなる微架橋型のポリメタクリル酸メチルエステル主成分型ポリマー、アイオノマー構造を 0.1 乃至 50 質量% の範囲で持つポリメタアクリル酸メチルエステルポリマーが例示できる。その高軟化点アクリルポリマー微粒子では、その粒子表面にエポキシ基、アミノ基、イミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の 1 種の官能基を導入されている事がより一層好ましい。更に好ましくは、60 乃至 150℃ の軟化点温度を持ちその一次粒子径が 0.01 乃至 3  $\mu\text{m}$  の範囲にある事が良い。

#### 【0066】

ところで、本発明の液晶表示セルシール材用組成物では、前記したゴム状ポリマー微粒子 (6) と高軟化点アクリルポリマー微粒子 (8) とが事前に複合化されていても良く、例えば、ゴム状ポリマー微粒子 (6) がコア相をなし高軟化点

アクリルポリマー微粒子（８）がシェル相を形成してなるいわゆる（６）と（８）のコアシェル型複合微粒子１とする態様を包含するものである。またその逆の高軟化点アクリルポリマー微粒子（７）をコア相とし、ゴム状ポリマー微粒子（８）をシェル相とするコアシェル型複合微粒子２を用いる態様例も好ましく包含される。その際、好ましくは前者のコアシェル型複合微粒子１を使用する態様例が良い。

コア相としてゴム状ポリマー微粒子（７）を内包するコアシェル型複合微粒子１では、コア：シェルの重量比が（１：０．３）乃至（１：２）の範囲にある事が良い。そのコアシェル型高軟化点ポリマー微粒子１の具体例としては例えば日本ゼオン社製品・商品名「ゼオンＦ－３５１」が容易に入手出来、好ましく使用出来る。

本発明の液晶表示セルシール材用組成物では、（１）乃至（７）からなる本発明の液晶表示セルシール材用組成物１００質量部に対し、更に（８）高軟化点ポリマー微粒子の１乃至２０質量部とを併用して含有させてなる組成物がより好ましい態様である。

#### 【００６７】

#### 〔（９）ワックス〕

本発明の液晶表示セルシール材用組成物は、必要に応じて更にワックス（９）を併用使用する事が好ましい。ワックス（９）の使用割合としては、本発明の液晶表示セルシール材用組成物 １００質量部に対してワックスの０．１乃至５質量％含有する事が良い。また、（１）乃至（７）からなる組成物、（７）を除く（１）乃至（８）からなる組成物、（１）乃至（８）からなる組成物のいずれか１種からなる液晶表示セルシール材用組成物１００質量部に対しワックスの０．１乃至５質量％含有させる事であっても良い。

すなわち、液晶表示セルシール材用組成物１００質量部に対してワックスを０．１質量部以上、５質量部以下とする事で、該硬化体の８０℃、相対湿度９５％以上の高温高湿環境下でその硬化物の８０℃透湿度特性をよりいっそう小さくできるからである。それに伴って、高耐久性に富む液晶表示セルを製造可能ならしめるからである。

【 0 0 6 8 】

ワックス（９）としては特に限定はなくいずれのワックスでも使用することができる。例えば、動物系天然ワックス、植物系天然ワックス、鉱物系天然ワックス、石油系ワックス、合成炭化水素系ワックス、変性ワックス、水素化ワックス等が挙げられる。

このなかでも、融点が 7 0℃以上 1 5 0℃以下のワックスが好ましく、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプッシュワックス、変性フィッシュアトロプッシュワックスが特に好ましい。

又ワックス（９）を含有させてなる本発明の液晶表示セルシール材用組成物では、その液晶表示セルシール材用組成物の硬化前の状態に於いて、ワックスは独立した一次粒子として存在していることが好ましく、電子顕微鏡や光学顕微鏡観察による一次粒子の平均粒子径は、0. 0 1 乃至 5  $\mu$  m の範囲にあることが好ましく、0. 0 1 乃至 3  $\mu$  m の範囲にあることが更に好ましい。

以下にワックス（９）のより具体的な例を示す。

（動物系天然ワックス）

例えば、蜜ロウ、鯨ロウ、セラックロウ等が挙げられる。

（植物系天然ワックス）

例えば、カルナバワックス、オリキュリーワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ケーンワックス等が挙げられる。

（鉱物系天然ワックス）

例えば、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン等が挙げられる。

（石油系ワックス）

例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

（合成炭化水素系ワックス）

例えば、フィッシュアトロプッシュワックス及びその誘導体、ポリエチレンワックス及びその誘導体、ポリプロピレンワックス及びその誘導体等が挙げられる。

（変性ワックス）



例えば、酸化ワックス、モンタンワックス、酸変性ワックス等が挙げられる。

(水素化ワックス)

例えば、ステアリン酸アミドワックス等のアミドワックス、ポリエステルワックス、オパールワックス等が挙げられる。

【0069】

[(10) ギャップ出しコントロール剤]

ギャップ出しコントロール剤(10)とは、液晶表示素子のギャップ幅を3乃至7 $\mu$ mの幅で任意かつ正確に調節することができる物質の事であり、このようなものであれば有機質または無機質のいずれでも使用することができる。

ギャップ出しコントロール剤(10)は必要に応じて本発明の液晶表示セルシール材用組成物100質量部に対して0.1乃至5質量部の割合で適宜含有させることが好ましい。好ましくは0.5乃至2.5質量部の範囲である。

ギャップ出しコントロール剤(10)としては例えば、エポキシ樹脂(1)又は必要に応じて用いる溶剤(6)などによって変形や溶解、膨潤されない真球状、サッカーボール状粒子、棒状繊維等の上下左右対象の無機質粒子または熱硬化性のポリマー粒子が挙げられる。

ギャップ出しコントロール剤(10)の無機質粒子の例としては、真球シリカ粒子、真球アルミナ粒子、ガラス短繊維、金属短繊維、金属粉等が挙げられる。

また、有機質のギャップ出しコントロール剤(10)としては、熱硬化性のポリスチレン真球状粒子や、その他、フェノール樹脂系熱硬化粒子、ベンゾグアナミン樹脂系熱硬化粒子等が挙げられる。

無機質粒子はギャップ精度を高精度で制御可能であるので特に好ましい例である。

【0070】

[その他添加剤]

必要に応じて更に、(2)を除く潜在性硬化剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤の使用が可能である。

【0071】

[液晶表示セルシール材用組成物の調整方法]

本願発明の液晶表示セルシール材用組成物の調整は(1)一分子中にエポキシ基を平均 1.2 個以上持つエポキシ樹脂、(2)硬化剤、(3)硬化促進剤、(4)無機質充填剤、(5)シランカップリング剤、(6)溶剤更に必要に応じて(7) 0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が 5  $\mu$ m 以下であるゴム状ポリマー微粒子、(8) 50℃以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が 2  $\mu$ m 以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子、(9)ワックス、(10)ギャップ出しコントロール剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤等のその他添加剤等を適宜添加し、混合すれば良く特に限定はない。

混合には、例えば、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機等すでに公知の機械を介して行って良く、最終的に真空脱泡処理後にガラス瓶やポリ容器に密封充填され、貯蔵、輸送されて良い。

#### 【0072】

##### [液晶表示セルシール材用組成物の物性]

液晶表示セルシール材用組成物の硬化前の粘度としては特に限定はないが、B型粘度計による 25℃粘度が 1 乃至 1000 Pa $\cdot$ s の範囲が好ましく、5 乃至 500 Pa $\cdot$ s の範囲がより好ましく、10 乃至 200 Pa $\cdot$ s の範囲が最も好ましい。本願発明の液晶表示セルシール材用組成物は事前に加熱養生等の方法で前記した範囲の粘度調製を経て製造されて良い。

#### 【0073】

また B 型粘度計のローター番号を同一とする毎分 10 回転のズリ速度から求められた 10 rpm 粘度値と 1 回転ズリ速度の時の 1 rpm 粘度値の比 (10 rpm 粘度値 / 1 rpm 粘度値) であらわされるチクソ指数には、特に制約は無いが、好ましくは 1 乃至 3 の範囲である事がよい。

#### 【0074】

##### [液晶表示セルの製造方法]

本願発明の液晶表示セルの製造方法とは、本願発明の液晶表示セルシール材用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70 乃至 120℃で 1 乃至 20 分プレキュアー後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板

を 1 0 0 乃至 2 0 0℃で熱圧縮処理し、該対基板を 3 乃至 7  $\mu$ m の範囲で均質な厚みに接合固定させる事を特徴とする液晶表示セルの製造方法である。

その際、溶剤を含有してなる液晶表示セルシール材用組成物を完全硬化させて接着シールする際には事前にプレキュアーが必要である。プレキュアー条件には特に制約はないが、含有する溶剤分を 1 0 0 としてその少なくとも 9 5 質量%が脱溶剤化でき、かつ含有する潜在性エポキシ硬化剤の熱活性温度以下の加熱乾燥温度を選択する事が肝要である。

一般的なプレキュアー条件としては温度が 8 0℃乃至 1 2 0℃の範囲、乾燥時間として 5 乃至 6 0 分である。高温化するほど短時間乾燥にする事が好ましい。1 2 0℃を超えたプレキュアーであっても脱溶剤化は可能であるが、硬化反応の進行でギャップ幅の精度が低下する傾向にあり注意が必要である。

用いられる液晶セル用基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板が挙げらる。前記した基板群では当然の事として酸化インジウムで代表される透明電極やポリイミド等で代表される配向膜その他無機質イオン遮蔽膜等が必要部に施工されてなるいわゆる液晶セル構成用ガラス基盤または同プラスチック基盤が用いられる。

基板に液晶表示セルシール材用組成物を塗布する方法には特に限定はなく、例えばスクリーン印刷塗布方法またはディスペンサー塗布方法などで行って良い。また、塗布後は、必要に応じてプレ乾燥して後、張り合わせ、加熱圧縮接着シールする方法で接合するが、その際の加熱硬化条件としては特に制約するものではないが、およそ 1 1 0 乃至 1 7 0℃で 2 4 乃至 0. 5 時間として良い。

また、熱圧縮・接着工程を枚葉熱プレスでもって実施する際は、仮接着性を確保出来る条件、特に制約するものではないが、好ましくは 1 1 0 乃至 1 8 0℃で 2 乃至 1 0 分程度接合後、圧を開放、取り出し、引き続き同温度下に調整された加熱オープン中で完全硬化養生させるなどの 2 段または複数の加熱工程や養生工程を経て製造されて良い。

ここで、枚葉熱プレスとは、一セット枚づつ接合する仕様の熱プレス機を意味し、真空下に熱を加える事が出来る枚葉熱プレス機器を真空枚葉熱プレス、または、大気圧下で熱板を介して強制的に加熱圧縮接着するタイプの剛体枚葉熱プレス

とが知られている。いずれの枚葉熱プレス方式であってもよい。

また前記した熱圧縮・接着工程を前記枚葉熱プレス等とは別に多段熱プレスとする事であっても何ら問題ない。

#### 【0075】

##### 【液晶表示素子】

また本願発明の液晶表示素子とは、本願発明の液晶表示セルシール材用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70乃至120℃で1乃至20分プレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100乃至200℃で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7 $\mu$ mの範囲で均質な厚みに接合固定させる事で得られ、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液型液晶シール材組成物で封孔させて得られた液晶表示素子である。

2液型液晶シール材組成物としては既に公知のものを使用して良く特に限定はない。例えばエポキシ樹脂とポリアミド硬化剤からなる2液型液晶シール材組成物、エポキシ樹脂とポリチオール硬化剤からなる2液型液晶シール材組成物、エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤とからなる2液型液晶シール材組成物等を例示できる。

液晶材料にも制約は無く例えばネマチック液晶や強誘電液晶等が好適である。

本願発明で得られた液晶表示素子としては、例えば、エム シャット (M Schadt) とダブリュ ヘルフリッヒ (W Helfrich) らが提唱したTN型 (Twisted Nematic) の液晶素子あるいはSTN型 (Super Twisted Nematic) の液晶素子、または、クラーク (N A Clark) とラガウェル (S T Lagerwall) により提唱された強誘電型液晶素子、また薄膜トランジスター (TFT) を各画素に設けた液晶表示素子等が好ましい例として挙げられる。

#### 【0076】

##### 【実施例】

以下、代表的な実施例により本発明を詳細に説明するがこれに限定されたものではない。例中記載の%、部とはそれぞれ質量%、質量部を意味する。

また、例中用いた原材料種（略記号）は以下の通りである。

【0077】

[試験方法]

(貯蔵安定性試験)

液晶表示セルシール材用組成物 100 部をポリエチレン製容器に入れ、密封し、密封時の 20℃粘度値を 100 とし、-10℃/30 日経過後の同粘度値の変化率で表す。10%未満の変化率であった場合貯蔵安定性が良好の意味で記号○で、また 11 乃至 50%の変化率であった場合を貯蔵安定性がやや問題の意味で記号△で、50%を超える変化があった場合を貯蔵安定性不良の意味で記号×で例中に記載した。

【0078】

(塗付作業性試験)

氷点下以下のポリエチレン製容器に密封保存された液晶表示セルシール材用組成物を取り出し、2 時間かけて室温 25℃に戻した。その時点の 25℃粘度値を 100 とし、25℃で 12 時間放置後の粘度変化率で表し、15%未満の変化率である場合を塗付作業性は良好として記号○で、また 16 乃至 50%の変化率であった場合を塗付作業性にやや欠けるとして記号△で、50%を超える変化がある場合を塗付作業適性に著しく欠けるの意味で記号×で例中に記載した。

【0079】

(B ステージ化組成物の 80 乃至 120℃E 型粘度特性)

各例の液晶表示セルシール材用組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ 10 乃至 50  $\mu$  厚みで塗布し、80℃で 20 分熱処理させて得られた B ステージ化組成物塊 0.6 部をすばやく採取し、E 型粘度計にて、80℃から 1℃/2 分の等速昇温させ 120℃までの温度-粘度曲線を求めた。その温度-粘度曲線から 80℃から 120℃の範囲下の最低粘度（ボトム粘度とも呼ぶ）を読み取り、その値が 5 Pa·s 未満である場合を例中では記号×（-）で示し、また 5 乃至 50 Pa·s である場合を記号△で、また 51 乃至 500 Pa·s である場合を記号○で、また 501 乃至 10000 Pa·s である場合を記号◎で示した。また 10000 Pa·s を越える場合を記号×（+）で示した。

## 【 0 0 8 0 】

## (透湿度特性)

各例の液晶表示セルシール材用組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ  $100\mu$  厚みで塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$  で 30 分熱処理後、更に  $150^{\circ}\text{C}$  で 90 分熱硬化させて得られた硬化膜を切り出し、日本工業規格 (J I S) の防湿包装材料の透湿度試験方法 (カップ法) J I S - Z - 0 2 0 8 に準じた透湿度試験を実施し、 $80^{\circ}\text{C}$  時の 24 時間で透湿した膜厚  $100\mu$  当たりの水蒸気量 (単位 ;  $\text{g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h r s}$ ) を求めた。その結果、透湿度特性が  $100 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h r s}$  を下回る透湿度特性を示した場合をその液晶表示セルシール材用組成物が低透湿性に優れるという意味で例中では記号  $\bigcirc$  で、また、 $80^{\circ}\text{C}$  透湿度特性が  $151 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h r s}$  を超える場合をその液晶表示セルシール材用組成物が低透湿性に欠ける事の意味で例中では記号  $\times$  で記載した。 $80^{\circ}\text{C}$  透湿度特性が 101 乃至  $150 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h r s}$  である場合を記号  $\Delta$  で例中に表示した。

## 【 0 0 8 1 】

## (硬化体の熱変形温度)

各例の液晶表示セルシール材用組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ  $100\mu$  厚みで塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$  で 30 分熱処理後、更に  $150^{\circ}\text{C}$  で 90 分熱硬化させて得られた硬化膜の小片 ( $15 \text{ mm}$  角) を切り出し、該硬化体を  $40^{\circ}\text{C}$  から  $180^{\circ}\text{C}$  まですべて毎分  $5^{\circ}\text{C}$  で昇温下に TMA (Termomechanical analysis) 測定した。歪み量変曲点をその硬化体の熱変形温度 ( $T_g$ ) とした。

## 【 0 0 8 2 】

## (硬化体の吸水率)

各例の液晶表示セルシール材用組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ  $100\mu$  厚みで塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$  で 30 分熱処理後、更に  $150^{\circ}\text{C}$  で 90 分熱硬化させて得られた硬化膜を  $100 \text{ mm}$  角に切り出し、該硬化体を煮沸水に 3 時間浸漬後の重量増加量を求め、その値を元の質量で割った値に 100 を乗じた値を吸水率とした。

すなわち、吸水率 (%) = (煮沸水浸漬後の質量増加量 / 試験前の質量)  $\times 100$  で示す。

## 【 0 0 8 3 】

## (遊離イオン濃度)

各例の液晶表示セルシール材用組成物 1 0 0 質量部と同質量の純水とを室温下に 3 0 分攪拌接触させてなる水溶液のイオン伝導度を測定し、伝導度が  $20 \mu s / cm$  以下の場合を記号◎で、また、 $20 \mu s / cm$  以上の場合を記号×と、それぞれ例中に表示。なお、水溶液と他相になる場合は水溶液を取り出し測定する。

## 【 0 0 8 4 】

## (接合シール試験)

各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルを拡大鏡を介して肉眼で観察し、シールラインの乱れの有無、および貫通泡の発生によるシール不良箇所の有無を測定した。

## 【 0 0 8 5 】

## (セルの耐熱くさび引き剥がし試験)

各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルに  $60^{\circ}C$  環境下でくさびを打ち込みその時の剥離状態で液晶表示セルシール材用組成物の接着力を表す。その結果、基板の破壊である場合は耐熱接着性に優れる意味で記号◎で、また、液晶表示セルシール材用組成物の凝集破壊を一部伴う場合を耐熱接着性は良好の意味で記号○で、また界面剥離を伴う破壊が認められた場合は耐熱接着力に問題があるとして記号×で例中に表示した。

## 【 0 0 8 6 】

## (液晶表示セルシール材用組成物の非滲みだし性)

各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルに対し、液晶封入口から液晶のしきい値電圧が 1. 3 8 ボルト、液晶の  $\Delta \epsilon$  が 1 2. 4 である RC 4 0 8 7 [チッソ (株)] 液晶材料を真空法で封入した後、その封入口をストラクトボンド ES - 3 0 2 [三井化学 (株) 製] で封口し、フロント側に偏向板を貼り付け更にリヤ側には反射板つき偏向板を取り付けた。その後、該ユニットに駆動回路等を実装させて液晶パネルを作製した。その液晶パネルのシール材近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するか否かで非滲み出し性の評価判定を行った。該判定方法は、シール際まで液晶表示機能が発揮出

来ている場合を非滲み出し性が確保されているとして記号○で、シール際の近傍の 1 mm 以内が正常に液晶表示されない場合をやや非滲み出し性に欠けるとして記号△で、またシール際の近傍 1. 1 mm を超えて表示機能の異常を見た場合を非滲み出し性に著しく欠けるとして記号×と表示した。

【 0 0 8 7 】

(シール機能耐久性試験)

各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルに対し、液晶封入口から RC 4 0 8 7 [チッソ (株)] 液晶を注入し、その封入口をストラクトボンド ES - 3 0 2 [三井化学 (株) 製] で封口し、液晶パネルを作製した。その液晶パネルを、85℃/RH95%の雰囲気下に250時間、同500時間、同1,000時間それぞれ放置後に取り出し、フロント側に偏向板を貼り付け更にリヤ側には反射板つき偏向板をそれぞれ取り付けた。その後、該ユニットに駆動回路等を実装させて表示機能の変化を観察した。その結果、表示ムラの発生が見られない場合を記号◎で、表示ムラがセル周辺部のシール際の距離で500μm以内に僅かに見られる場合を記号○で、表示ムラがシール際500μm以上に及び著しく表示機能の低下が発生したいる場合を記号×で、それぞれ例中に表示する。

【 0 0 8 8 】

[使用原材料等]

1. エポキシ樹脂 (1)

単官能性エポキシ樹脂としては、同質量の純水と1時間接触混合させ分離抽出された抽出水のイオン伝導度(以下単に抽出水のイオン伝導度と呼ぶ)で15μs/cmまで精製して成る2-エチルヘキシルモノグリシジルエーテル(略記号; 2EHG)、抽出水のイオン伝導度で12μs/cmまで精製したt-ブチルフェノールモノグリシジルエーテル(略記号; t-BPMG)を用した。

2官能性以上の多価エポキシ樹脂としては以下のものを代表した。

2官能性脂肪族エポキシ樹脂としては、抽出水のイオン伝導度で2μs/cmまで精製した1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルを、2官能性ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、三井化学製品・商品名「エポミックR-1



40P」(平均分子量370)、油化シェル製品・商品名「エピコート1007」(平均分子量4000)、三井化学製品・商品名「エホミックR367」(平均分子量2600)を、また2官能性ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、大日本インキ製品・商品名「エピクロン830-S」(平均分子量約350乃至370)を、2官能性水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては東都化成製品・商品名「エポトートST-1000」(平均分子量400乃至440)を選定使用した。

3官能性ノボラックエポキシ樹脂としては東都化成製品・商品名「エポトートYDCN」(GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量約1000)を、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂としては三井化学社製品「エボミックVG3101」を、4官能性アミノエポキシ樹脂としては東都化成製品・商品名「エポトートYH-434」(GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量約460)を使用した。

## 2. 硬化剤(2)

(2-1)の芳香族変性フェノールノボラック樹脂としては、三井化学製品「ザイロックXLC-225L」(フェノール核がp-キシレン核とメチレン結合を介して結合されて成る該樹脂)から特にGPCによるポリスチレン換算の質量平均分子量が7150でかつ軟化点が84℃、遊離フェノール0.01%以下、塩素原子の含有量で0.01%以下、抽出水のイオン伝導度で $3\mu\text{s}/\text{cm}$ の物を選定使用した。なお、該樹脂を以下の例中では単にXP樹脂と呼ぶ。

(2-2)のフェノールノボラック樹脂としては、三井化学製品・商品名「ミレックスVR9315」(フェノール核がメチレン結合してなる樹脂)から特に軟化点温度は114.9℃、遊離フェノール含有量は0.03%以下、塩素原子の含有量で0.01%以下、抽出水のイオン伝導度で $5\mu\text{s}/\text{cm}$ の物を選定使用した。なお、以下の例中ではその樹脂を単にFP樹脂と呼ぶ。

(2-3)のトリスフェノール化合物としては、抽出水のイオン伝導度で $3\mu\text{s}/\text{cm}$ まで精製して成る4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,3,6-トリメチルフェノール](例中では以下単にトリスP化合物と呼ぶ)を用意し、微粉碎機を介して最大粒子径が $4\mu\text{m}$ 以下(632.8nm

波長のレーザー照射式粒子径分布測定法により求めた重量加積曲線の 99.9% 最大粒子径で 4  $\mu\text{m}$  以下 ) とした物を用いた。

(2-4) 多環芳香族変性フェノールノボラック樹脂としては、鹿島石油製品・商品名「PPF樹脂; FPI-5127」(フェノール核と接触分解プラントからの軽質留分に由来する 3 乃至 4 環多環芳香族炭化水素核とがメチレン結合でランダムに結合した樹脂) から遊離フェノール含有量が 0.01% 以下、軟化点 80℃、GPC のポリスチレン換算の数平均分子量で約 650、抽出水のイオン伝導度で 20  $\mu\text{s}/\text{cm}$  以下の固溶体物質を選定使用した。

(4-5) ポリビニルフェノールとしては、丸善石油化学社製品・商品名「マルカリンカー M (S-2)」から抽出水のイオン伝導度で 20  $\mu\text{s}/\text{cm}$  以下の物を、(2-5) ポリビニルフェノール共重合体としては、丸善石油化学社製品・商品名「マルカリンカー CBA」(p ビニルフェノールとブチルアクリレートとのランダム共重合体であり、GPC による質量平均分子量が 1 万) から、抽出水のイオン伝導度で 20  $\mu\text{s}/\text{cm}$  以下の物を、(2-6) ポリイソプロペニルフェノールとしては、p-イソプロペニルフェノールのホモポリマーで GPC による重量平均分子量で 3350 かつ抽出水のイオン伝導度で 20  $\mu\text{s}/\text{cm}$  以下の物(以下の記載では単に OP 樹脂と呼ぶ)を用意した。

た。また、(2-7) ポリイソプロペニルフェノール共重合体としては、三井化学製品・商品名「ミレックス SP」(p-イソプロペニルフェノールとスチレンとのランダム共重合体であり、GPC によるポリスチレン換算質量平均分子量が約 4000) から、抽出水のイオン伝導度で 20  $\mu\text{s}/\text{cm}$  以下の物をそれぞれ選定用意した。

### 3. 硬化促進剤 (3)

純度 99.7% からなる 3-P-クロロフェニル-1,1-ジメチル尿素(以下の記載では促進剤 U と略称する)を用意し、それを微粉碎機で最大粒子径が 4  $\mu\text{m}$  以下 (632.8 nm 波長のレーザー照射式粒子径分布測定法により求めた重量加積曲線の 99.9% 最大粒子径で 4  $\mu\text{m}$  以下) とした物を用いた。

### 4. 無機質充填剤 (4)

無定型シリカ 1 として、日本アエロジル工業製品・商品名「アエロジル #200

」(電子顕微鏡観察法で求めた一次平均粒子サイズ $0.08\mu\text{m}$ )を、略称；無定型シリカ2として信越化学製品・商品名「MU-120」(電子顕微鏡観察法で求めた一次平均粒子サイズ $0.07\mu\text{m}$ )を、略称；無定型アルミナとして昭和電工製品・商品名「UA-5105」を、酸化チタンとして石原産業製品・商品名「CR-EL」( $632.8\text{nm}$ 波長のレーザー照射式粒子径分布測定法により求めた重量加積曲線の50%粒子径を一次平均粒子サイズとする平均サイズで $1\mu\text{m}$ )をそれぞれ使用した。

#### 【0089】

またグラフト化変性アルミナとして以下のものを使用した。

そのグラフト化変性アルミナとは、 $632.8\text{nm}$ 波長のレーザー照射式粒度分布測定法により求めた重量加積曲線から求めた50%平均粒子径で $0.1\mu\text{m}$ 、かつ99.5%粒子径が $2\mu\text{m}$ の無定型 $\gamma$ -アルミナを用意した。そしてその無定型 $\gamma$ -アルミナの1kgに対し、 $\gamma$ -グリシジルプロピルトリメトキシシラン(信越化学製品・商品名KBM403)の30.3gの割合で $100^\circ\text{C}$ 雰囲気下に噴霧処理して更に $80^\circ\text{C}$ で48時間グラウト化熟成させて得たものであり、例中では単にグラフト化変性アルミナと呼ぶ。

なお、グラフト化変性アルミナの10部をトルエン溶剤100部で5回の洗浄後の乾燥試料においても、その乾燥試料をルツボ中で焼くと有機分として1.7%の加熱減量があったことから、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメチキシシランとしておよそ2.4%がグラフト化している事が判明した。

#### 5. カップリング剤(5)

$\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(例中では単にエポキシシランと呼ぶ)、N-フェニル $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(例中では単にアミノシランと呼ぶ)、イソシアナートプロピルトリエトキシシラン(例中では単にシソシアナートシランと呼ぶ)を選定使用。

#### 6. ゴム状ポリマー微粒子(6)

ゴム状ポリマー微粒子(6)は以下に示す合成例1乃至合成例2をそれぞれ経て調整した組成物を用いた。

##### (合成例1)

ゴム状ポリマー微粒子（微架橋型アクリルゴム微粒子；S 1 と略称）含有エポキシ樹脂組成物（a）の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 2 0 0 0 m l の四つ口フラスコ中に、2 官能性エポキシ樹脂としてビスフェノール F 型エポキシ樹脂（エピクロン 8 3 0 S ・大日本インキ化学工業（株）製）6 0 0 g、アクリル酸 1 2 g、ジメチルエタノールアミン 1 g、トルエン 5 0 g を加え、空気を導入しながら 1 1 0 °C で 5 時間反応させ二重結合を導入した。次にブチルアクリレート 3 5 0 g、グリシジルメタクリレート 2 0 g、ジビニルベンゼン 1 g、アゾビスジメチルバレロニトリル 1 g、及びアゾビスイソブチロニトリル 2 g を加え反応系内に窒素を導入しながら 7 0 °C で 3 時間反応させ更に 9 0 °C で 1 時間反応させた。次いで 1 1 0 °C の減圧下で脱トルエンを行い、該組成物を光硬化触媒の存在下に低温で速硬化させその硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定する方法で得た平均粒子径が 0 . 0 5 μ m の微架橋型アクリルゴム微粒子（S 1）が均一に分散したエポキシ樹脂組成物（a）を得た。なお、モノマー仕込量と残存モノマーとから算出される微架橋型アクリルゴム微粒子（S 1）含有量は 3 7 . 9 質量%と判明した。

【0 0 9 0】

また、エポキシ樹脂組成物（a）を T B A にかけて求めた微架橋型アクリルゴム微粒子（S 1）の軟化点温度は - 4 2 °C を示した。

【0 0 9 1】

（合成例 2）

シリコン系のゴム状ポリマー微粒子（架橋型シリコンゴム微粒子；S 2）含有エポキシ樹脂組成物（b）の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 2 0 0 0 m l の四つ口フラスコを用意し、2 官能性エポキシ樹脂としてビスフェノール F 型エポキシ樹脂（エピクロン 8 3 0 S ・大日本インキ化学工業（株）製）6 0 0 g、アクリル酸 1 2 g、ジメチルエタノールアミン 1 g、トルエン 5 0 g を加え、空気を導入しながら 1 1 0 °C で 5 時間反応させ二重結合を導入した。次にヒドロキシアクリレート 5 g、ブチルアクリレート 1 0 g、アゾビスイソブチロニトリル 1 g を加え 7 0 °C で

3 時間反応させ更に 90℃で 1 時間反応させた。次いで 110℃の減圧下で脱トルエンを行った。次に分子中にメトキシ基を有するシリコン中間体 70 g、ジブチルスズジラウレート 0.3 g を加え 150℃で 1 時間反応を行い、生成メタノールを除去するため更に 1 時間反応を続行した。このグラフト体に常温硬化型 2 液タイプのシリコンゴムを 1/1 で混合したものを 300 g 加え 2 時間反応させ架橋型シリコンゴム微粒子が均一に分散した S2 含有エポキシ樹脂組成物 (b) を得た。

#### 【0092】

該組成物 (b) を光硬化触媒の存在下に低温で速硬化させその硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定する方法で得た平均粒子径値は、1.5  $\mu$ m の架橋型シリコンゴム微粒子 (S2) が均一に分散したエポキシ樹脂組成物 (b) と判明。また、仕込量から算出される微架橋型シリコンゴム微粒子 (S2) 含有量は 30.0% である。また、エポキシ樹脂組成物 (b) を TBA にかけて求めた微架橋型シリコンゴム微粒子 (S2) の軟化点温度は -65℃を示した。

#### 7. 高軟化点ポリマー微粒子 (8)

高軟化点ポリマー微粒子 (8) は以下に示す合成例 3 をそれぞれ経て調整した組成物を用いた。

#### 【0093】

##### (合成例 3)

##### 高軟化点アクリルポリマー微粒子 (P1) の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、還流冷却管を備えた 2000 ml の四つ口フラスコにイオン交換水 420.5 g、イタコン酸 10 g、界面活性剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムである (株) 花王製品の「ペレックス SS-L」の 2.6 g を加え、窒素を導入しながら 70℃まで昇温させた。同温度に達した段階で、過硫酸カリウムの 1.2 g をイオン交換水の 10 g に溶解させた開始剤水溶液 11.2 g を加え、さらに n-ブチルアクリレート 5 g とメチルメタクリレート 5 g とヒドロキシエチルメタクリレート 0.5 g からなる混合液を一括添加し、70℃で 20 分間シード重合を行った。そのあと同温度雰

雰囲気下に、メチルメタクリレート 339 g とグリシジルメタクリレート 20 g と *n*-ブチルアクリレート 40 g と 1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート 2 g との混合モノマー液を、イオン交換水 160 g に前記した「ベレックス S S-L」1.8 g 含有する水溶液で、機械的に乳化させた乳化液を約 4 時間かけて連続滴下させた。滴下終了後は更に同温度下に 1 時間残モノマー重合を完結させて、固形分 39.9 質量%のエマルション溶液 (Em-1) を得た。なお、引き続き、該 (Em-1) 溶液を純水を用いた限外口過装置に 48 時間かけて水溶性成分を除去精製させた。

その限外口過処理後の Em-1 エマルション溶液の 1,000 g を噴霧乾燥器にかけて、0.1% 以下の水分含有量からなる高軟化点アクリルポリマー微粒子 (P1) 粉末を 388 g 得た。

#### 【0094】

なお、Em-1 を電子顕微鏡にかけて分散粒子の一次平均粒子サイズを求めた結果、170 nm (0.17  $\mu$ m) であった。

高軟化点アクリルポリマー微粒子 (P1) の微架橋度指数は全モノマー中に占める架橋性モノマーの含有比率で表し 0.5 質量%の微架橋度を持つものである。また、その熱溶融フィルムを用いた TBA 情報からは高軟化点アクリルポリマー微粒子 (P1) の軟化点温度は 80℃ であった。

8. ゴム状ポリマー微粒子 (6) をコア相に一方高軟化点ポリマー微粒子 (8) をシェル相とする複合粒子

ゴム状ポリマー微粒子 (6) をコア相におよび高軟化点ポリマー微粒子 (8) をシェル相とするコア-シェルの質量比で 1:1 からなる複合粒子として知られるゼオン化成株式会社製品「ゼオン F351」(平均粒子径 0.3  $\mu$ m) を入手し、その 50% 水溶液を純水による限外口過器に 48 時間かけて脱イオン化させて後、噴霧乾燥器で粉体化させた物を用いた。例中では単に「高軟化点ポリマー微粒子 P2」と記載した。

#### 【0095】

##### (実施例 1)

固形エポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「エポトート Y

DCN」の20部とビスフェノールA型エポキシ樹脂「エポミックR367」の2部をメチルカルビトールの9部に溶解したエポキシ樹脂組成物の31部と平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ の微架橋型アクリルゴム微粒子(S1)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(a)の15.5部、硬化剤としてXP樹脂の25部をメチルカルビトールの10部に事前に溶解した硬化剤溶液35部、硬化促進剤として促進剤Uの1部、無定形シリカ「MU-120」の2部、無定型アルミナ「UA-5105」の14.6部、シランカップリング剤としてアミノシランの0.9部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が $5\mu\text{m}$ 以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セルシール材用組成物(E1)を得た。

液晶表示セルシール材用組成物(E1)は、一分子中に重量平均で3.5個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として31.73%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が5.87%、無機質充填剤含有量が16.6%、溶剤含有量が19%、シランカップリング剤含有量が0.9%、硬化剤含有量25%、硬化促進剤含有量1%とからなる。

#### 【0096】

液晶表示セルシール材用組成物(E1)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果はそれぞれ表1に示した。

液晶表示セルシール材用組成物(E1)の100部に対し、太さ $5\mu\text{m}$ のガラス短繊維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板(以下の記載では単にITO基板と呼ぶ)に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約 $0.5\text{mm}$ 、厚み約20乃至 $22\mu\text{m}$ からなるITO基板を得た。その後、 $80^{\circ}\text{C}$ 熱風乾燥器で30分処理後に、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 $0.03\text{MPa}/\text{cm}^2$ 、 $180^{\circ}\text{C}/4$ 分の剛体枚葉プレス加熱による仮接着工程を経た後、引き続き $150^{\circ}\text{C}$ 加熱オープン中に90分投入して本硬化接着させる工程を経てなる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇

所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、120℃/3時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験結果、また更に、得られたセルの液晶表示機能の観察結果を併せて表1に記載した。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表-1に示した。

【0097】

(実施例2)

固形エポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「エポトートYDCN」の12部とビスフェノールA型エポキシ樹脂「エピコート1007」の11部をプロピレングリコールジアセテートの12部に溶解したエポキシ樹脂組成物の31部と平均粒子径が0.05 $\mu$ mの微架橋型アクリルゴム微粒子(S1)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(a)の10部、高軟化点ポリマー微粒子としてP1の9.5部、硬化剤としてXP樹脂の16部をプロピレングリコールジアセテートの10部に事前に溶解した硬化剤溶液35部、硬化促進剤として促進剤Uの2部、無定形シリカ「アエロジル#200」の1部、グラフト化変性アルミナの15部、シランカップリング剤としてイソシアナートシランの1.5部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5 $\mu$ m以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セルシール材用組成物(E2)を得た。

液晶表示セルシール材用組成物(E2)は、一分子中に重量平均で3個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として29.2%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が3.8%、高軟化点ポリマー微粒子含有量9.5%、無機質充填剤含有量が16%、溶剤含有量が22%、シランカップリング剤含有量が1.5%、硬化剤含有量16%、硬化促進剤含有量2%とからなる。なお、E型粘度計による25℃初期粘度が65Pa・sであった。液晶表示セルシール材用組成物(E2)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果はそれぞれ表1に示した。



液晶表示セルシール材用組成物（E 2）の 1 0 0 部に対し、太さ  $5\ \mu\text{m}$  のガラス短繊維スペーサーの 5 部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板（以下の記載では単に I T O 基板と呼ぶ）に、1 基板当たり 1 インチサイズ上下左右各 1 の合計 4 セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約  $0.5\ \text{mm}$ 、厚み約  $20$  乃至  $22\ \mu\text{m}$  からなる I T O 基板を得た。その後、 $90^\circ\text{C}$  熱風乾燥器で 15 分処理後に、対になるべき別の I T O 基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧  $0.03\ \text{MPa}/\text{cm}^2$ 、 $180^\circ\text{C}/4$  分の剛体枚葉プレス加熱による仮接着工程を経た後、引き続き  $150^\circ\text{C}$  加熱オープン中に 90 分投入して本硬化接着させる工程を経てなる接合シール試験を 10 回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは 1 サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、 $120^\circ\text{C}/3$  時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験結果、また更に、得られたセルの液晶表示機能の観察結果を併せて表 1 に記載した。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表 - 1 に示した。

【0098】

（実施例 3）

実施例 2 に於いて、高軟化点アクリルポリマー微粒子（P 1）に替えて高軟化点ポリマー微粒子（P 2）の同部とした以外は同様にして液晶表示セルシール材用組成物（E 3）を得た。

液晶表示セルシール材用組成物（E 3）は、一分子中に重量平均で 3 個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として 29.2%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が 8.55%、高軟化点ポリマー微粒子含有量 4.75%、無機質充填剤含有量が 16%、溶剤含有量が 22%、シランカップリング剤含有量が 1.5%、硬化剤含有量 16%、硬化促進剤含有量 2% とからなる。なお、E 型粘度計による  $25^\circ\text{C}$  初期粘度が  $68\ \text{Pa}\cdot\text{s}$  であった。液晶表示セルシール材用組成物（E 3）の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、B ステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊

離イオン濃度測定結果は表 1 に示した。

液晶表示セルシール材用組成物 (E3) の 100 部に対し、粒子径  $5\ \mu\text{m}$  の球状シリカスペーサーの 3 部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板 (以下の記載では単に ITO 基板と呼ぶ) に、1 基板当たり 1 インチサイズ上下左右各 1 の合計 4 セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約  $0.5\ \text{mm}$ 、厚み約  $20$  乃至  $22\ \mu\text{m}$  からなる ITO 基板を得た。その後、 $80^\circ\text{C}$  熱風乾燥器で 15 分処理後に、対になるべき別の ITO 基板を乗せ、位置合わせ後に、 $-980$  ヘクトパスカル、 $150^\circ\text{C}/10$  分の真空枚葉プレス加熱方式による仮接着工程と更に  $150^\circ\text{C}$  加熱オープン中で 80 分放置して成る本硬化接着工程を経てなる接合シール試験を 10 回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は 1 サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、 $120^\circ\text{C}/3$  時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験結果、得られたセルのシール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大鏡で観察し、それらの結果を表 1 に記載した。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表-1 に示した。

【0099】

(実施例 4)

固形エポキシ樹脂であるトリフェノールエタン型エポキシ樹脂・三井化学社製品「エポミック VG3101」の 12 部と固形の「エポミック R367」の 12 部とを、事前に非反応性の溶剤としてブチルセロソルブとエチルセロソルブの重量比 1 : 1 からなる混合溶剤の 13 部に溶解した組成物 33 部と、液状アミノエポキシ樹脂「エポトート YH-434」の 3.9 部、平均粒子径が  $1.5\ \mu\text{m}$  の微架橋型シリコンゴム微粒子 (S2) が均一に分散したエポキシ樹脂組成物 (b) の 13 部、硬化剤として FP 樹脂の 16.6 部をブチルセロソルブとエチルセロソルブの重量比 1 : 1 からなる混合溶剤の 10 部に溶解した組成物 部と、硬化促進剤として促進剤 U の 2.2 部、酸化チタン「CR-EL」の 1.5 部、グラフト化変性アルミナの 9.3 部、高軟化点アクリルポリマー微粒子 (P1)

の 3.5 部、エポキシシランの 2 部、632.8 nm 波長のレーザー照射式粒子径分布測定法により求めた平均粒子系が 1.2  $\mu\text{m}$  のカルナバワックスの 1 部とを加え、ダルトンミキサーで予備混合し、次に 3 本ロールで固体原料が 5  $\mu\text{m}$  以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セルシール材用組成物 (E4) を得た。

液晶表示セルシール材用組成物 (E4) は、一分子中に重量平均 2.5 個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として 37%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が 3.9%、無機質充填剤含有量が 10.8%、高軟化点アクリルポリマー微粒子含有量が 3.5%、シランカップリング剤含有量が 2%、硬化剤含有量 16.6%、硬化促進剤含有量 2.2%、溶剤含有量 23%、ワックス含有量 1% とからなる。なお、液晶表示セルシール材用組成物 (E4) の E 型粘度計による 25℃ 初期粘度が 64 Pa $\cdot$ s であった。液晶表示セルシール材用組成物 (E4) の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、B ステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果は表 1 に示した。

液晶表示セルシール材用組成物 (E4) の 100 部に対し、粒子径 5  $\mu\text{m}$  の球状シリカスパーサーの 3 部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された ITO 基板に、1 基板当たり 1 インチサイズ上下左右各 1 の合計 4 セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約 0.5 mm、厚み約 20 乃至 22  $\mu\text{m}$  からなる ITO 基板を得た。その後、90℃ 熱風乾燥器で 20 分乾燥し、対になるべき別の ITO 基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 0.05 MPa/cm<sup>2</sup>、150℃/6 分の剛体枚葉プレス加熱方式で仮接着をした後、更に 150℃ 加熱オーブン中で 80 分本硬化工程を経てなる接合シール試験を 10 回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は 1 サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、120℃/3 時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験結果、得られたセルのシール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大鏡で観察し、それらの結果を表 1 に記載した。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久

性試験の結果は表-1に示した。

【0100】

(実施例5)

三井化学社製品「エポミックVG3101」の12部と固形の「エポミックR367」の12部とを、事前に1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルの18部に溶解した組成物42部と、液状アミノエポキシ樹脂「エポトートYH-434」の3.9部、平均粒子径0.05 $\mu$ mの微架橋型アクリルゴム微粒子(S1)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(a)の13部、硬化剤としてPPF樹脂(FPI-5127)の18.3部と、トリスP硬化剤の29.9部を事前に単官能性エポキシ樹脂の2EHGの7部とt-BPMGの0.5部とで均一に溶解した組成物37.4部と、硬化促進剤として促進剤Uの2.5部、酸化チタン「CR-EL」の1.5部、グラフト化変性アルミナの9.3部、高軟化点アクリルポリマー微粒子(P2)の5部、エポキシシランの2部とを加えてなる総質量134.9部をセラミックス製3本ロールで固体原料が5 $\mu$ m以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セルシール材用組成物(E5)を得た。

液晶シール材組成物(E5)は、一分子中に重量平均2.2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として45.58%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が5.51%、無機質充填剤含有量が8%、高軟化点アクリルポリマー微粒子含有量が1.85%、シランカップリング剤含有量が1.48%、硬化剤含有量35.73%、硬化促進剤含有量1.85%、無溶剤型からなる。なお、E型粘度計による25℃初期粘度が102Pa $\cdot$ sであった。液晶表示セルシール材用組成物(E5)の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果及び透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果は表1に示した。

液晶表示セルシール材用組成物(E5)の100部に対し、粒子径5 $\mu$ mの球状シリカスパーサーの3部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理されたITOガラス基板に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み

約 20 乃至 22  $\mu\text{m}$  からなる ITO 基板を得た。その後、95℃熱風乾燥器で 15 分熱処理後、対になるべき別の ITO 基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 0.05 MPa /  $\text{cm}^2$ 、170℃ / 5 分の剛体枚葉プレス加熱方式による仮接着後、更に 150℃加熱オープン中で 80 分本硬化工程を経てなる接合シール試験を 10 回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は 1 サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、120℃ / 3 時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験結果、得られたセルのシール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大鏡で観察し、それらの結果を表 1 に記載した。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表-1 に示した。

【0101】

(実施例 6)

固形エポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「エポトート YDCN」の 10 部とビスフェノール A 型エポキシ樹脂「エポトート ST-1000」の 2 部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの 9 部に溶解したエポキシ樹脂組成物の 21 部と平均粒子径が 1.5  $\mu\text{m}$  の微架橋シリコンゴム微粒子 (S2) が均一に分散してなるエポキシ樹脂組成物 (b) の 25.5 部、硬化剤として「PPF 樹脂; FPI-5127」の 25 部をエチレングリコールモノブチルエーテルの 5 部に事前に溶解した硬化剤溶液 30 部、硬化促進剤として促進剤 U の 5 部、無定形シリカ「MU-120」の 1 部、無定型アルミナ「UA-5105」の 15.6 部、シランカップリング剤としてアミノシランの 1.9 部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に 3 本ロールで固体原料が 5  $\mu\text{m}$  以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セルシール材用組成物 (E6) を得た。

液晶表示セルシール材用組成物 (E6) は、一分子中に重量平均で 2.8 個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として 27.84%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が 9.66%、無機質充填剤含有量が 16.6%、溶剤含

有量が14%、シランカップリング剤含有量が1.9%、硬化剤含有量25%、硬化促進剤含有量5%とからなる。そして、液晶表示セルシール材用組成物(E6)の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果及び透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果は表1に示した。

液晶表示セルシール材用組成物(E6)の100部に対し、太さ5 $\mu$ mのガラス短繊維スパーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ポリエチレンテレフタレートプラスチック基板(以下の記載では単にITOプラスチック基板と呼ぶ)に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20乃至22 $\mu$ mからなるITOプラスチック基板を得た。その後85℃で20分加熱処理後、対になるべき別のITOプラスチック基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.02MPa/cm<sup>2</sup>、120℃/120分の熱プレス加熱方式による本硬化してなる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

液晶表示セルシール材用組成物(E6)の100部に対し、粒子径5 $\mu$ mの球状シリカスパーサーの3部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理されたITOガラス基板に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20乃至22 $\mu$ mからなるITO基板を得た。その後、95℃熱風乾燥器で15分熱処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.05MPa/cm<sup>2</sup>、170℃/5分の剛体枚葉プレス加熱方式による仮接着後、更に150℃加熱オーブン中で80分本硬化工程を経てなる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各ガラス製セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、80℃温水浸漬5時間後のセルのくさび引き剥がし試験結果、得られたセルのシ

ール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大鏡で観察し、それらの結果を表 1 に記載した。また更に得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表 - 1 に示した。

#### 【0 1 0 2】

##### (実施例 7)

実施例 (6) に於いて硬化剤 P P F 樹脂の 2 5 部に替えて、「マルカリン M (s - 1)」の 1 0 部と「マルカリン - C B A」の 1 5 部とした以外は全く同様にして液晶表示セルシール材用組成物 (E 7) を調製した。液晶表示セルシール材用組成物 (E 7) に関わるシール物性は表 - 1 に示した。

液晶表示セルシール材用組成物 (E 7) の 1 0 0 部に対し、太さ  $5 \mu\text{m}$  のガラス短繊維スペーサーの 5 部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された I T O 基板に、1 基板当たり 1 インチサイズ上下左右各 1 の合計 4 セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約  $0.5 \text{ mm}$ 、厚み約  $20$  乃至  $22 \mu\text{m}$  からなる I T O 基板を得た。その後、 $80^\circ\text{C}$  熱風乾燥器で 2 0 分処理後に対になるべき別の I T O 基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧  $0.03 \text{ MPa/cm}^2$ 、 $180^\circ\text{C}$  / 5 分の剛体枚葉式熱プレス方式による仮接着と  $150^\circ\text{C}$  / 8 0 分の本硬化接合シール試験を 10 回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは全く発生しなかった。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は 1 0 0 0 時間後で○と良好であった。

#### 【0 1 0 3】

##### (実施例 8)

実施例 (6) に於いて硬化剤 P P F 樹脂の 2 5 部に替えて、「O P 樹脂」の 5 部と「ミレックス S P 樹脂」の 1 5 部とした以外は全く同様にして液晶表示セルシール材用組成物 (E 8) を調製した。液晶表示セルシール材用組成物 (E 8) に関わるシール物性は表 - 1 に示した。

液晶表示セルシール材用組成物 (E 8) の 1 0 0 部に対し、太さ  $5 \mu\text{m}$  のガラス短繊維スペーサーの 5 部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された I T O 基板に、1 基板当たり 1 インチサイズ上下左右各 1 の

合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20乃至22 $\mu$ mからなるITO基板を得た。その後、80℃熱風乾燥器で20分処理後に対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>、180℃/5分の剛体枚葉式熱プレス方式による仮接着と150℃/80分の本硬化接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは全く発生しなかった。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は1000時間後で○と良好であった。

## 【0104】

## (比較例1)

固形エポキシ樹脂でありかつ抽出水のイオン濃度が62 $\mu$ S/cmであるGPCによる数平均分子量で約890のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の30部をメチルカルビトールの20部で溶解した液に、更に、加水分解性塩素の含有量で350ppmの液状型ビスフェノールF型エポキシ樹脂「エポミックR140特殊グレード」の106部、室温下ではエポキシ樹脂に非溶解性の潜在性エポキシ硬化剤としてアジピン酸ジヒドロジッドの18部、硬化促進剤としてN-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールの0.2部、酸化チタン「CR-EL」の5部、無定型シリカ1の3部、無定型アルミナの14.8部、エポキシシランの2部とを加え、予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5 $\mu$ m以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セルシール材用組成物(F1)を得た。

液晶表示セルシール材用組成物(F1)は、一分子中に重量平均で2.5個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として68%、無機質充填剤が11.9%、シランカップリング剤が1%、潜在性エポキシ硬化剤が9%、硬化促進剤が0.1%、溶剤が10%それぞれ含有されてなる。なお、E型粘度計による25℃初期粘度が29Pa·s、1/10回転粘度の比で表されるチクソ指数が1.7であった。液晶表示セルシール材用組成物(F1)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果は表1に示した



。液晶表示セルシール材用組成物（F 1）の 1 0 0 部に対し、太さ 5  $\mu$  m のガラス短繊維スペーサーの 5 部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された I T O ガラス基板に、1 基板当たり 1 インチサイズ上下左右各 1 の合計 4 セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約 0. 5 m m、厚み約 2 0 乃至 2 2  $\mu$  m からなる I T O ガラス基板を得た。その後、8 0  $^{\circ}$  C 熱風乾燥器で 2 0 分処理後に対になるべき別の I T O ガラス基板を乗せ、位置合わせ後に、そのセットで 1 0 セットを多段プレスにてプレス圧 0. 0 3 M P a / c m<sup>2</sup> 下に圧締保持した状態下に 1 5 0  $^{\circ}$  C オープンに 9 0 分放置し本硬化接着させた結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは無く、得られたセルを用いて行うシール機能耐久性試験に供した。その結果を表 1 に記載した。以上の結果、多段プレス方式による加熱接着方式による液晶表示素子の製造適性には富む事が判明。

また、同様に、液晶表示セルシール材用組成物（F 1）の 1 0 0 部に対し、太さ 5  $\mu$  m のガラス短繊維スペーサーの 5 部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された I T O ガラス基板に、1 基板当たり 1 インチサイズ上下左右各 1 の合計 4 セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約 0. 5 m m、厚み約 2 0 乃至 2 2  $\mu$  m からなる I T O ガラス基板を得た。その後、8 0  $^{\circ}$  C 熱風乾燥器で 2 0 分処理後に対になるべき別の I T O ガラス基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 0. 0 3 M P a / c m<sup>2</sup>、1 8 0  $^{\circ}$  C 剛体枚葉熱プレスで 4 分加熱仮接着をさせた所、シール貫通泡の発生があり、よってエポキシ樹脂（F 1）は枚葉熱プレス適性には欠ける事が判明した。

【 0 1 0 5 】

【表 1】

表 1

| 例番号<br>項目                   | 実施<br>例 1 | 実施<br>例 2 | 実施<br>例 3 | 実施<br>例 4 | 実施<br>例 5 | 実施<br>例 6 | 実施<br>例 7 | 実施<br>例 8 | 比較例<br>1 |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 液晶表示セル用シール材組成物              | E 1       | E 2       | E 3       | E 4       | E 5       | E 6       | E 7       | E 7       | F 1      |
| 貯蔵安定性試験結果                   | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○        |
| 塗付作業性試験結果                   | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○        |
| 接合シール試験結果<br>シールの乱れ有無       | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        | あり       |
| 貫通孔の有無                      | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        | あり       |
| 枚葉熱プレス適性                    | 適す        | 適す        | 適す        | 適す        | 適す        | 適す        | 適す        | 適す        | 不適       |
| 透湿度特性結果                     | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | △        |
| Bステージ化物の 80~120℃<br>E 型粘度特性 | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | × (-)    |
| 硬化体の熱変形温度 (℃)               | 127       | 107       | 111       | 117       | 104       | 122       | 119       | 125       | 115      |
| 硬化体の吸水率 (%)                 | 1.4       | 1.6       | 1.1       | 1.3       | 1.7       | 1.6       | 1.3       | 1.6       | 3.6      |
| 遊離イオン濃度測定結果                 | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ×        |
| セルの剥離試験結果                   | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ○        |
| プレキユア後試験後の<br>セルの引き開き試験結果   | ○         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ○         | ○         | ○         | ○        |
| セルの非滲み出し性試験結果               | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ×        |
| シール機能耐久性試験結果                |           |           |           |           |           |           |           |           |          |
| 250 時間経過後                   | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ○        |
| 500 時間経過後                   | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | △        |
| 1000 時間経過後                  | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ○         | ○         | ○         | ○         | ×        |

【0106】

【発明の効果】

本発明の液晶表示セルシール材用組成物は、1 液型においても

イ. 貯蔵安定性ならびに塗布作業性が良好で、

ロ. プレキユア後の仮接着性が高く、

ハ. その硬化体の熱変形温度は 100℃以上と高く、

ニ. 非滲み出し性、非貫通泡性、シールラインの直線性、正確なギャップ幅制御性が優れ、

ホ. その硬化体は 80℃低透湿性に優れ、

ヘ. その硬化体は低吸水性に富み、

ト. 組成物から移行する電気伝導性イオンの存在が低く抑えることができる。高温時の接着耐久性や得られる液晶表示セルが高温多湿環境下で長時間表示安定性が

確保することができる。

また枚葉プレス加熱接着方式にも好適に用いることができる。

特に、実施例 1 乃至実施例 8 で明らかな様に、本願発明の液晶表示セルシール材用組成物で製造された液晶表示素子は、その液晶表示セルシール材用組成物自体の B ステージ化組成物の 80 乃至 120℃ E 型粘度特性で 5 乃至 10000 Pa · s にある事、その液晶表示セルシール材用組成物自体の硬化体の 80℃ 透湿度が、 $100 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h r s}$  以下にある事、熱変形温度が 100℃ 以上にある事、吸水率で 2 質量% 以下である事、同質量の純水と混和させて得られた水溶液のイオン伝導度が  $20 \mu \text{ s} / \text{c m}$  以下にある事などの総合機能を同時に併せ持つ事が明らかであり、その結果、得られる液晶表示素子のシール機能耐久性が 1000 時間以上を達成することができる。

#### 【0107】

一方、比較例 1 では、液晶表示セルシール材用組成物硬化膜物性の 80℃ 透湿度が  $100 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h r s}$  以上でかつ抽出水のイオン伝導度が  $20 \mu \text{ s} / \text{c m}$  以上である。このような場合多段プレス方式によって得られた液晶表示素子のシール機能耐久性試験の結果で通常、500 時間を越えると表示機能の安定保持が困難となる。

すなわち、本願発明の液晶表示セルシール材用組成物を用いて製造された液晶表示セルは高温多湿環境下での長時間表示安定性が確保できる。このため、車両等高温多湿状況において使用されるディスプレイとして用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決の手段】

エポキシ樹脂組成物であって、（イ） 該組成物と同質量の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が  $20 \mu\text{s} / \text{cm}$  以下であり、

該組成物の硬化体が、（ロ） 該組成物の厚み  $100 \mu\text{m}$  の硬化体を通過する  $80^\circ\text{C}$  透湿度が  $100 \text{g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{hrs}$  未満であり、（ハ） 該組成物の硬化体の  $T_g$  が  $100^\circ\text{C}$  以上であり、（ニ） 該組成物硬化体の沸騰水浸漬 5 時間後の吸水率が 2 質量% 未満である液晶表示セルシール材用エポキシ樹脂組成物。

【効果】 車両等高温多湿状況において使用されるディスプレイとして用いることができる。

【選択図】        なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

|          |                       |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日   |
| [変更理由]   | 名称変更                  |
| 住 所      | 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 |
| 氏 名      | 三井化学株式会社              |

